Photochemie von Benzolsystemen mit ungesättigten Seitenketten in 1,3-Stellung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

KLAUS NOLLER

aus Stuttgart

1986

Photochemie von Benzolsystemen mit ungesättigten Seitenketten in 1,3-Stellung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

KLAUS NOLLER

aus Stuttgart

1986

Tag der mündlichen Prüfung:	8. September 1986
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Meier
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer

Meinen Eltern

Herrn Prof. Dr. Herbert Meier danke ich recht herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, die fruchtbaren Diskussionen, wertvollen Anregungen und Ratschläge.

Mein besonderer Dank gilt Anita, Norbert, Heinz und Wolfgang für die Messungen der NMR-Spektren und Susanne für das Tippen dieser Arbeit.

Außerdem danke ich allen Kollegen im Arbeitskreis für ihre Kameradschaftlichkeit und gute Zusammenarbeit, und vor allem für die vielen Kontakte die über den Rahmen der Kollegialität hinausgingen.

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

- H. Meier, R. Zertani, K. Noller, D. Oelkrug und G. Krabichler, "Fluoreszenz - Untersuchungen an styrylsubstituierten Benzolen" Chem. Ber. **119**, 1716 (1986)
- H. Meier, R. Zertani, K. Noller, IUPAC - Symposium on Photochemistry **1986**, 211.
- K. Noller und H. Meier, "Photochemie elektronenreicher 1,3 - Distyrylbenzole", Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.

Inhaltsverzeichnis:

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	
2.1	Synthese des m-Phenylendiacrylsäure-dimethylester 9	11
2.2	Synthese der Styrylverbindungen	
2.2.1	Allgemeines	16
2.2.2	Synthese und spektroskopische Charakterisierung der Styrylverbindungen	
	1,3-Di-(p-methoxystyryl)benzol 12	21
	3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol 13	23
	2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol 14	25
	1,3-Di-(3,4-dimethoxystyryl)benzol 15	26
	3,5-Di-(3,4-dimethoxystyryl)anisol 16	28
	1,3-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)benzol 17	29
	3,5-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol 18	31
	2,6-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol 19	33
	1,3,5-Tri-(p-methoxystyryl)benzol 20	35
	1,2,4,5-Tetra-(p-methoxystyryl)benzol 21	36
3.	Absorptions- und Fluoreszenzmessungen, Fluoreszenzabklingzeiten zur Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände	
3.1	Allgemeines	38
3.2	Fluoreszenzabklingzeiten	40
3.3	Anregungs- und Emissionsspektren	45

3.4	Diskussion	47
4.	Photocyclodimerisierungen	
4.1	Allgemeines über Cyclophane	49
4.2	Versuchsbedingungen	51
4.3	Belichtung von 9 in konzentrierter Lösung	52
4.4	Festkörperbelichtung von 9	54
4.5	Belichtung des Photodimeren 10 in Lösung	59
4.6	Belichtung von 13 in konzentrierter Lösung	66
5.	Oxidative Photocyclisierungen	
5.1	Polykondensierte Aromaten	70
5.2	Photolyse von 12 in verdünnter Lösung	75
5.3	Photolyse von 13 in verdünnter Lösung	80
5.4	Photolyse von 14 in verdünnter Lösung	83
5.5	Photolyse von 17 in verdünnter Lösung	85
5.6	Photolyse von 18 in verdünnter Lösung	88
5.7	Photolyse von 19 in verdünnter Lösung	92
6.	Zusammenfassung	99
7.	Experimenteller Teil	
7.1	Allgemeines	106
7.2	Darstellung der m-Phenylendiacrylsäure	107
7.3	Darstellung von 1,3-Bis-(2-methoxy-carbonyl-ethenyl)benzol 9	108
7.4	Photolysen von 9	
7.4.1	in Lösung	109
7.4.2	im Festkörper	110
7.5	Photolyse des Photodimeren 10	112

7.6 Synthesen der methoxysubstituierten Styrylbenzole
7.6.1 Darstellung der Anile nach Literaturvorschrift 114
7.6.2 Darstellung des 2,6-Dimethylanisol 114
7.6.3 1,3-Bis-[2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-benzol **12** 115
7.6.4 1-Methoxy-3,5-bis-[2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]benzol **13** 117
7.6.5 1-Methoxy-2,6-bis-[2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]benzol **14** 119
7.6.6 1,3-Bis-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethenyl]-benzol **15** 120
7.6.7 1-Methoxy-3,5-bis-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethenyl]benzol **16** 122
7.6.8 1,3-Bis-[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethenyl]benzol **17** 124
7.6.9 1-Methoxy-3,5-bis-[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethenyl]benzol **18** 126
7.6.10 1-Methoxy-2,6-bis-[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethenyl]benzol **19** 127
7.6.11 1,3,5-Tris-[2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-benzol **20** 129
7.6.12 1,2,4,5-Tetrakis-[2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]benzol **21** 131

7.7	Belichtungen der Styrylverbindungen in verdünnter Lösung in Gegenwart von Jod	
7.7.1	Photolyse von 12	133
7.7.2	Photolyse von 13	135
7.7.3	Photolyse von 14	137
7.7.4	Photolyse von 17	137
7.7.5	Photolyse von 18	139
7.7.6	Photolyse von 19	141
7.7.7	Umwandlung von 38 ins Endoperoxid 39	142
7.8	Belichtungen in konzentrierter Lösung	
7.8.1	Photolyse von 13	144
7.8.2	Photolyse von 14	145
8.	Literatur	146

1. Einleitung und Problemstellung

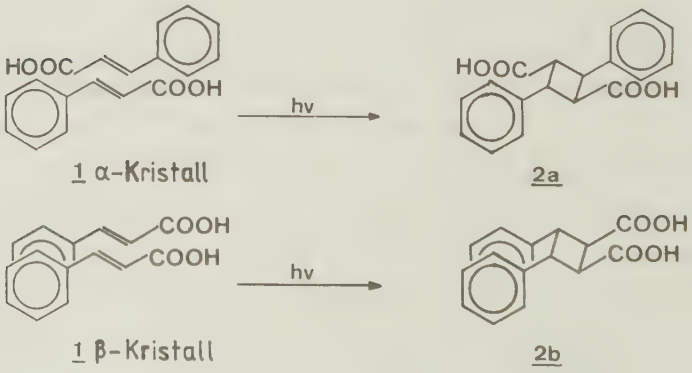
Das Licht der Sonne ist die Basis des Lebens auf der Erde. Dieses Licht umfaßt ein breites Frequenzspektrum. Die Photosynthese ist eine der wichtigsten, natürlich genutzten Lichtreaktionen, aber auch der Aufbau der Ozonschicht im oberen Teil der Atmosphäre ist wegen seiner Schutzfunktion vor allzu intensiver UV-Bestrahlung der Erdoberfläche von großer Bedeutung.
Schon seit einiger Zeit ist es bekannt, daß Licht in chemischen Verbindungen Reaktionen auslösen kann; in der Photographie wird dieses Wissen schon lange genutzt. Doch erst in den letzten vierzig Jahren können photochemische Prozesse aufgrund der technischen Möglichkeiten genauer untersucht werden. Die Gründe für das große Interesse an der Photochemie sind die Eröffnung neuer Produktkanäle und die Möglichkeit der Untersuchung angeregter Zustände.
In der präparativen Chemie findet man eine große Anzahl von Beispielen wie die Halogenierung, Sulfochlorierung, Sulfoxidation, Oximierung und photochemische Umlagerungen, die auf anderen Wegen entweder garnicht oder nur unter großem Aufwand möglich sind. Der Unterschied zu thermischen Reaktionen liegt darin, daß man es nicht mit einem Molekül im Grundzustand zu tun hat, sondern mit einem "elektronischen Isomeren", einem Molekül im angeregten Zustand. Es besitzt durch die Absorption eines Photons einen überschüssigen Energiegehalt. Daraus er-

gibt sich grundsätzlich eine größere Zahl thermodynamisch günstiger Produktwege als für ein Molekül im elektronischen Grundzustand. Während bei thermischen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur verlangsamt wird, sind gewisse Photoreaktionen bis in die Nähe des absoluten Nullpunkts möglich [1,2,3].

Die Zimtsäure **1** und ihre Derivate werden in der Photochemie heute hauptsächlich zur Untersuchung gitterkontrollierter Reaktionen eingesetzt [4].

Während in Lösungen die cis-trans-Isomerisierung und die Cycloreversion als Konkurrenz zur Dimerisierung ($2\pi + 2\pi$-Cycloaddition) auftreten, ist es möglich, im festen Zustand durch Züchten einer bestimmten Kristallform (α- und β-Form) die Stereochemie der Produkte (Truxillsäure **2a**, Truxinsäure **2b**) zu steuern ("crystal engineering").

Abb. 1.1: Gitterkontrollierte Dimerisation von Zimtsäure

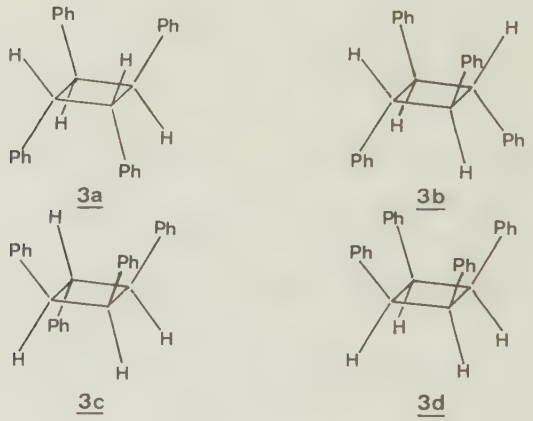


Cohen und Schmidt [5] erklären ihre Befunde beim Studium der gitterkontrollierten Dimerisationen anhand eines "topochemischen Prinzips", welches aussagt, daß Festkörperreaktionen mit einem Minimum atomarer und molekularer Bewegungen ablaufen. Es wurde eine breite Palette kristalliner Olefine untersucht, darunter auch die trans-Zimtsäure und ihre Derivate [6]. Hasegawa et al. [7] interessierten sich besonders für die Festkörperpolymerisation in Divinyl-Monomeren und fanden, daß in vielen Fällen Polymere mit Cyclobutan-Verknüpfungen gebildet werden. Auch diese Reaktionen scheinen teilweise unter Gitterkontrolle abzulaufen. Viele dieser Reaktionen hat W. L. Dilling [8] zusammengefaßt.

Stilben, Styrylbenzole und ihre Derivate gehören zu den am häufigsten untersuchten organischen Verbindungen [9,10]. Wegen ihrer Wechselwirkungen mit UV-Licht werden sie als optische Aufheller in Waschmitteln, Papier, Textilien und Kunststoffen verwendet und als Szintillatoren [11] und Laserfarbstoffe [12-15] eingesetzt. Sie absorbieren im nahen UV-Bereich (350 - 390nm) und fluoreszieren im violetten bis blauen Teil des sichtbaren Spektrums (425 - 445nm). Bei der Belichtung von Stilben gibt es drei mögliche Reaktionswege, die in Abhängigkeit von Bedingungen wie Lösungsmittel, Lichtquelle und eingestellte Konzentration gleichzeitig oder auch selektiv beschritten werden: die cis-trans-Isomerisierung [16], die Photodimerisierung ($2\pi + 2\pi$-Cycloaddition) [17] und die intramolekulare (oxidative) Photocyclisierung [18,19].

Die Photodimerisierung [17] gelingt bei Konzentrationen $\geq 10^{-2}$ mol/l. Von den vier möglichen Stereoisomeren des 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutan werden nur die beiden sterisch günstigen Isomeren 3a und 3b gefunden (Abb. 1.2).

Abb. 1.2: Vier mögliche Stereoisomere des 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutan

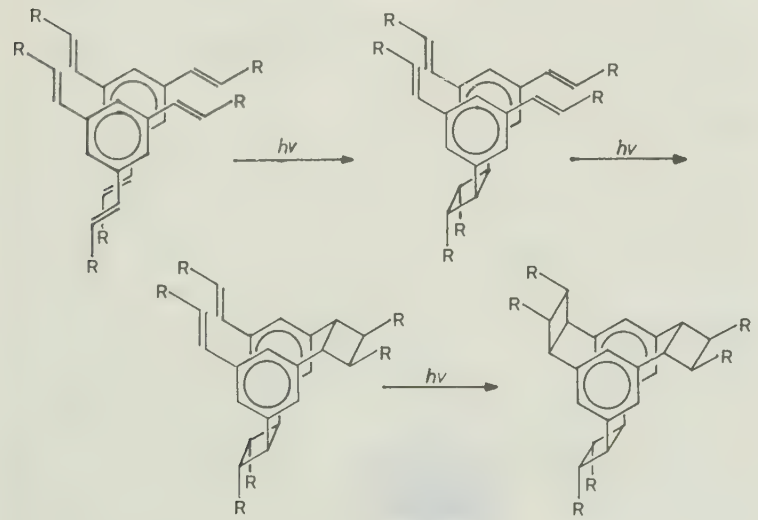


Auffällig ist, daß die beiden Stereoisomeren 3a und 3b aus dem trans-Stilben hervorgehen. H. Stegemeyer [17] hat diese Frage genauer untersucht und dabei herausgefunden, daß cis-Stilben wegen seiner zu kurzen Lebensdauer im ersten angeregten S_1-Zustand nicht in der Lage ist, an der Cyclodimerisierung teilzunehmen. Die gefundene Lebensdauer kann anhand der "Smoluchowski-Gleichung" [20] zu dem möglichen Diffusionsweg in Lösungen in Beziehung gesetzt werden. Der Diffusionsweg für das cis-Stilben im

S_1-Zustand liegt bei 0,5 Å, doch selbst in der Schmelze beträgt der Abstand zwischen zwei Molekülen ca. 5 Å. Daß es sich um eine Reaktion eines Moleküls im ersten angeregten Singulettzustand handelt, kann anhand von Versuchen mit Triplett-Sensibilisatoren und -Quenchern, die keinen Einfluß auf die Reaktion haben, nachgewiesen werden.

Eine zweifache Photocycloaddition der beiden Doppelbindungen des o-Distyrylbenzols [21,22] wurde 1969 gefunden. Damit eröffnete sich ein einfacher Weg zu einem neuen Cyclophantyp, dessen Brücken aus Vierringen bestehen. J. Juriew und H. Meier [23] gelang es, beim 1,3,5-Tristyrylbenzol drei Brücken auf einmal zu schließen (Abb. 1.3)

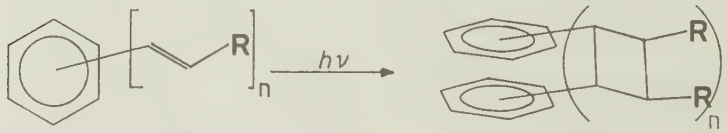
Abb. 1.3: Reaktionsschema



R = Phenyl

Die Photodimerisierung der Di- und Tristyrylbenzole ist bis zu Konzentrationen $\geq 10^{-4}$ mol/l möglich. Diese auf den ersten Blick überraschende Tatsache wird in der vorliegenden Arbeit anhand der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren und der Fluoreszenzabklingzeiten der Verbindungen 1,3-Distyrylbenzol, 1,3,5-Tristyrylbenzol, 1,3,5-Tri(p-methoxystyryl)benzol und 1,2,4,5-Tetrastyrylbenzol untersucht. Es sollen Aussagen über die Lage der S_1-Zustände und die Lebensdauern der angeregten Moleküle getroffen werden. Ferner werden Wege gesucht, um verschiedenartig substituierte 1,3-Divinylbenzole in einem oder mehreren Schritten zu den entsprechenden Metacyclophanen umzusetzen.

Abb. 1.4: Reaktionsschema



Unter dem Einfluß von UV-Licht führt cis-Stilben eine reversible Photocyclisierung zum trans-4a,4b-Dihydrophenanthren durch. Bei Anwesenheit von Oxidationsmitteln wie Jod oder Sauerstoff schließt sich daran eine irreversible Dehydrierung zum Phenanthren an. R. E. Buckles identifizierte 1955 zum ersten Mal dieses Produkt und eröffnete damit einen neuen Syntheseweg, der inzwischen eine breite Anwendung sowohl auf substituierte Stilbene und ihre Derivate, als auch auf polycyclische und heterocyclische Systeme gefunden hat. Die Photocyclisierung geeigneter Ausgangssubstanzen ist heute

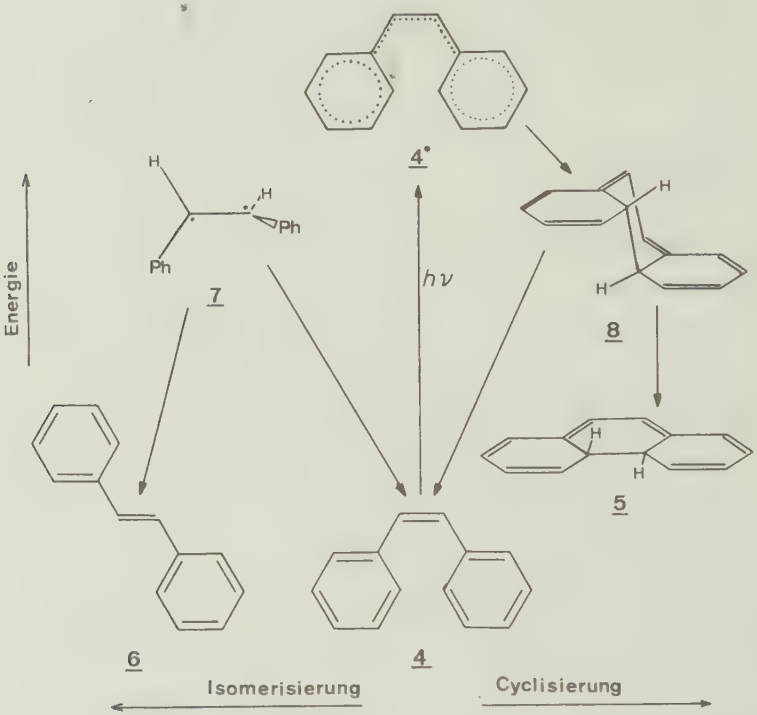
eine bevorzugte Methode zur Darstellung von kondensierten Aromaten, Heterocyclen und Naturstoffen [18]. Die derzeitige Vorstellung vom Mechanismus basiert hauptsächlich auf Untersuchungen an einfachen Stilbenen, sie stammen von F. B. Mallory [24] und einigen anderen Arbeitskreisen [25-28].

Die Cyclisierung erfordert bis auf wenige Ausnahmen als Ausgangsmaterial die cis-isomere Verbindung. Wegen der vorgelagerten cis-trans-Isomerisierung ist es trotzdem möglich und allgemein üblich, die leichter zugänglichen trans-Isomeren zu verwenden. Die Belichtung wird in Lösung bei Konzentrationen $< 10^{-2}$ mol/l durchgeführt, um die konkurrierende Photodimerisation zweier trans-Stilbene und auch die $(2\pi + 2\pi)$ - Cycloaddition eines trans-Stilbens an die 9,10-Position eines Phenanthrenmoleküls zu unterdrücken.

In Abbildung 1.5 ist der Mechanismus am Beispiel der Umwandlung von cis-Stilben **4** zum trans-4a,4b-Dihydrophenanthren **5** und der konkurrierenden cis-trans-Isomerisierung zum trans-Stilben **6** dargestellt.

Das cis-Stilben **4** geht bei der Photolyse durch Absorption eines Photons in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand $\mathbf{4}^*$ über. Die Verteilung der π-Elektronen wird durch die gestrichelten Linien angedeutet, die π-Bindung zwischen den beiden olefinischen Kohlenstoffen C-α und C-α' ist geschwächt, während die σ-Bindung zwischen C-α und C-1 einen zusätzlichen π-Charakter erhält. Das angeregte Molekül $\mathbf{4}^*$ hat zwei mögliche Reaktionswege:

Abb.1.5: Reaktionsschema der Photocyclisierung



1. Rotation um die Bindung zwischen C-α und C-α´, gefolgt von einem Elektronenübergang $S_1 \rightarrow S_0$ (internal conversion). Es entsteht dabei das verdrillte "twisted"-Stilben 7 im Grundzustand, das entweder zum trans-Stilben 6 oder zurück zum cis-Stilben 4 abreagieren kann.
2. Ringschluß zu einem "skewed"-Dihydrophenanthren, gefolgt von einem $S_1 \rightarrow S_0$ Elektronenübergang zum trans-4a,4b-Dihydrophenanthren 8, welches seinerseits entweder cis-Stilben 4 oder das Dihydrophenanthren 5 ergibt.

Die beiden Formeln 7 und 8 entsprechen den Energiemaxima auf der Energiehyperfläche des Grundzustandes. 7 ist identisch mit dem Übergangszustand der thermischen cis-trans-Isomerisierung und 8 mit dem Übergangszustand der thermischen Ringöffnung von 5 nach 4.

Die Cyclisierung findet im allgemeinen nur aus dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand S_1 statt. Bei Versuchen mit cis-Stilbenen im Triplett-Zustand, die durch Triplett-Sensibilisatoren wie Benzophenon erzeugt werden können, wurde gezeigt [18], daß diese nur den Zwischenzustand der sensibilisierten cis-trans-Isomerisierung darstellen. Das 'intersystem crossing' $S_1 \longrightarrow T_1$ kann in den Fällen, wo kein störender Substituent wie die Nitrogruppe vorliegt, vernachlässigt werden.

Photochemisch hergestellte Dihydrophenanthrene sind instabil, weil sowohl photochemische, als auch thermische Ringöffnungen wieder das cis-Stilben 2 ergeben. Unter Ausschluß von Oxidationsmitteln können photostationäre Mischungen erzeugt werden, in denen das Verhältnis von cis-Stilben zu Dihydrophenanthren von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und der Temperatur abhängt. Unter geeigneten Bedingungen sind einige Dihydrophenanthrene in Lösung genügend langlebig, um chemische Reaktionen und spektroskopische Eigenschaften zu untersuchen [26,29,31].

Die trans-Anordnung der beiden Wasserstoffe im trans-4a,4b-Dihydrophenanthren ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln zu erwarten. Formal handelt es sich hier um einen

photochemischen Ringschluß des 1,3,5-Hexatriens, der stereospezifisch konrotatorisch verläuft. In einigen Fällen ist E. Fischer und K. A. Muszkat [26,29,30,32] ein direkter experimenteller Nachweis gelungen.

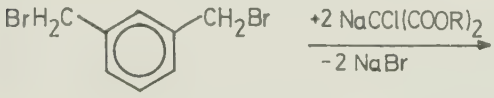
Die Quantenausbeute für die Bildung von Dihydrophenanthren beträgt ca. 0,1, d. h. mit 90%iger Wahrscheinlichkeit wird das Stilben zurückgebildet. Bei den chemischen Ausbeuten für das Phenanthren können in einigen Fällen fast 100% erreicht werden, was deshalb möglich ist, weil die Dehydrierung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. In Lösung sind dafür Oxidationsmittel wie Jod oder Sauerstoff erforderlich. Wenn im Molekül geeignete Abgangsgruppen X vorliegen, so kann die Rearomatisierung auch unter Abspaltung von HX stattfinden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Photocyclisierungen einiger Distyrylbenzole mit einer steigenden Anzahl von Methoxysubstituenten untersucht. Das Ziel waren elektronenreiche, polykondensierte Aromaten, die bei Verlängerung der Etherketten einen flüssigkristallinen Zustand erwarten lassen.

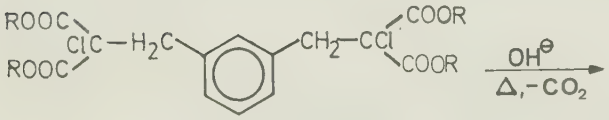
2. Synthesen der Ausgangsverbindungen

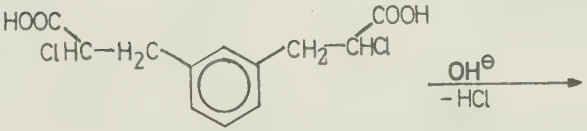
2.1 Synthese des m-Phenylendiacrylsäuredimethylesters 9

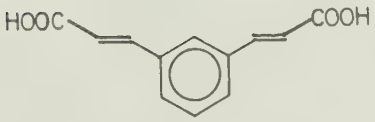
Für die Synthese von 9 gibt es zwei gängige Möglichkeiten, die schon 1934 von Ruggli und Staub beschrieben worden sind [33]:

1. Ausgehend von w,w´-Dibrom-m-xylol, das mit Natriumchlormalonsäureester nach dem Prinzip der Malonestersynthese umgesetzt wird, erhält man eine in α-Stellung chlorierte Dicarbonsäure, die beim Kochen in Kaliumhydroxid durch HCl-Eliminierung in die ungesättigte Verbindung mit di-trans-Konfiguration überführt wird.



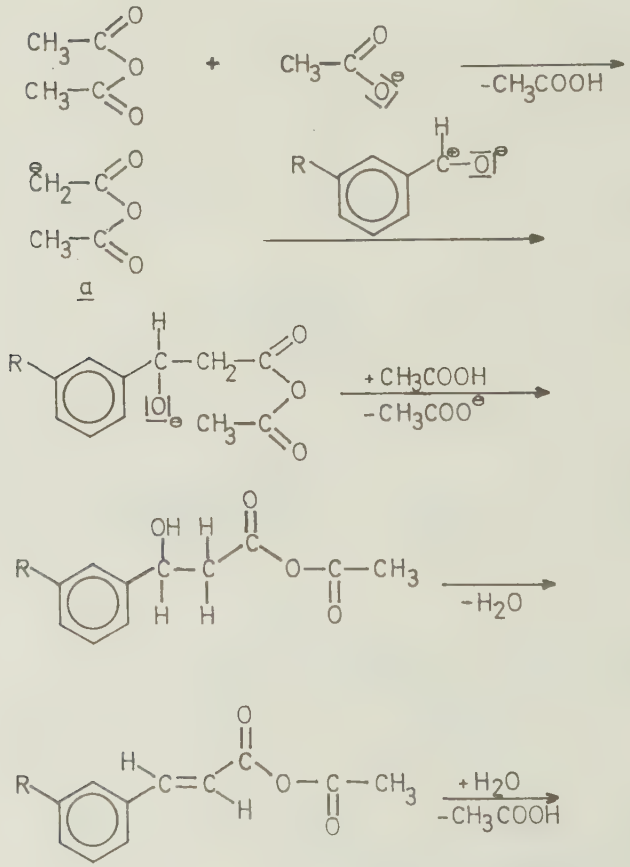


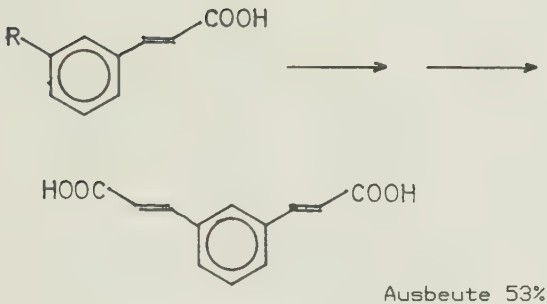




Ausbeute: 90%

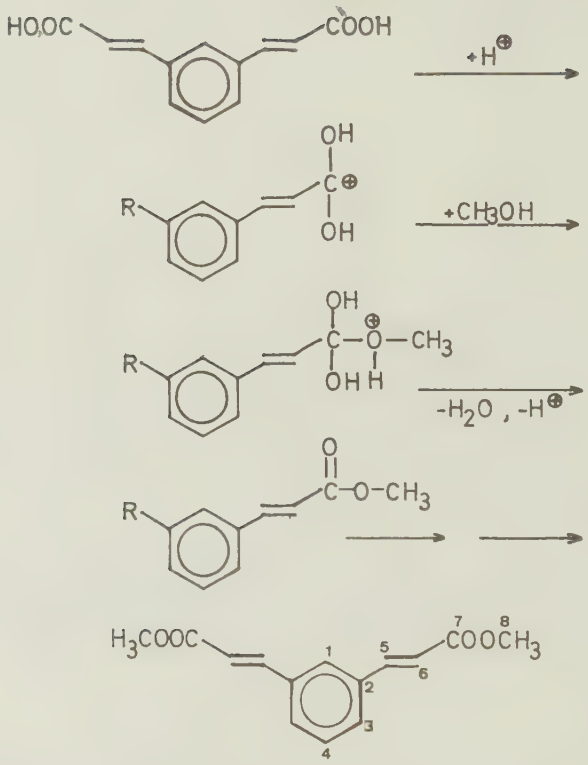
2. Folgt man der bekannten Darstellung der Zimtsäure, die im Allgemeinen problemloser verläuft, und deshalb hier verwendet wurde, so werden in einer Perkin - Reaktion Isophthaldialdehyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat kondensiert, wobei man die ungesättigte Disäure erhält.





Ausbeute 53%

Anion a entsteht durch Protonenübertragung auf das Acetatanion und lagert sich nucleophil an das positiv polarisierte C - Atom der Aldehydgruppe. Dann spaltet sich in einer E2-anti-Eliminierung Wasser ab, wobei wegen der im Übergangszustand günstigen anti-Anordnung stereospezifisch das trans-Produkt entsteht. Durch das entstehende Wasser wird das Anhydrid hydrolysiert.
Um den Ester 2 zu erhalten, wird die Säure mit Methanol in einer säurekatalysierten Veresterungsreaktion umgesetzt.



9

Ausbeute 93%

Spektroskopische Charakterisierung:

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt bei δ = 3.82 ein Singulett für die beiden Estergruppen mit einer Integration von 6H. Ein AX-System mit J^3 = 16 Hz bei 6.46 (6-H) und 7.70 (5-H) ist den beiden olefinischen Protonen zuzuordnen . Die aromatischen Protonen 1-H, 3-H, 4-H fallen

zu einem Multiplett von 7.4 - 7.6 zusammen, die Integration beträgt 4H.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum sind die chemischen Verschiebungen für die aromatischen Kohlenstoffatome C-1 und C-3 bei 129.3 isochron. C-4 liegt bei δ = 127.5.

Die sehr viel intensitätsschwächeren Signale der quartären Kohlenstoffe C-2 absorbieren bei δ = 135.0 . Das olefinische C-Atom C-5 ist sehr viel stärker entschirmt (δ = 143.7) als C-6 (δ = 118.8). Die C=O - Gruppe zeigt sich bei tiefstem Feld mit δ = 166.9; die Estermethylgruppe bei höchstem Feld δ = 51.7 .

Im Massenspektrum liegt der Molekülpeak bei m/z = 246 mit einer Intensität von 79%. Der Basispeak (100%) bei 231 entspricht dem Fragmention $M\text{-}CH_3^{\urcorner+}$. Des weiteren findet man charakteristische Fragmente bei 215 (60%, $M\text{-}OCH_3^{\urcorner+}$, 187 (10%, $M\text{-}COOCH_3^{\urcorner+}$), 155 (60%, $M\text{-}COOCH_3$, $-OCH_3$, $-H^{\urcorner+}$), 128 (32%, $M\text{-}2COOCH_3^{\urcorner+\cdot}$, 127 (38%, $M\text{-}2COOCH_3$, $-H^{\urcorner+}$).

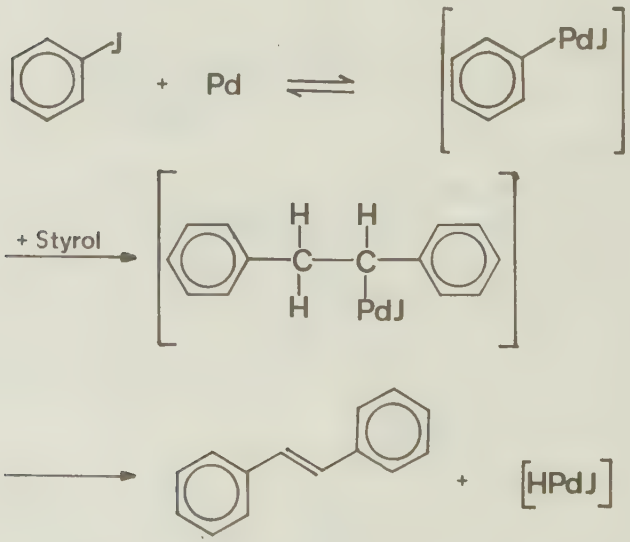
Im IR - Spektrum erkennt man die C-H-Valenzschwingungen der aromatischen Wasserstoffe bei 3040 cm^{-1} und die der OCH_3-Gruppe bei 2850 cm^{-1}. Die starke und typische C=O-Streckschwingung liegt bei 1740 cm^{-1}. Das Substitutionsmuster am aromatischen Ring mit drei benachbarten H-Atomen spiegelt sich in der 'out of plane' - Schwingung bei 795 cm^{-1} wieder.

2.2 Synthese der Styrylverbindungen

2.2.1 Allgemeines

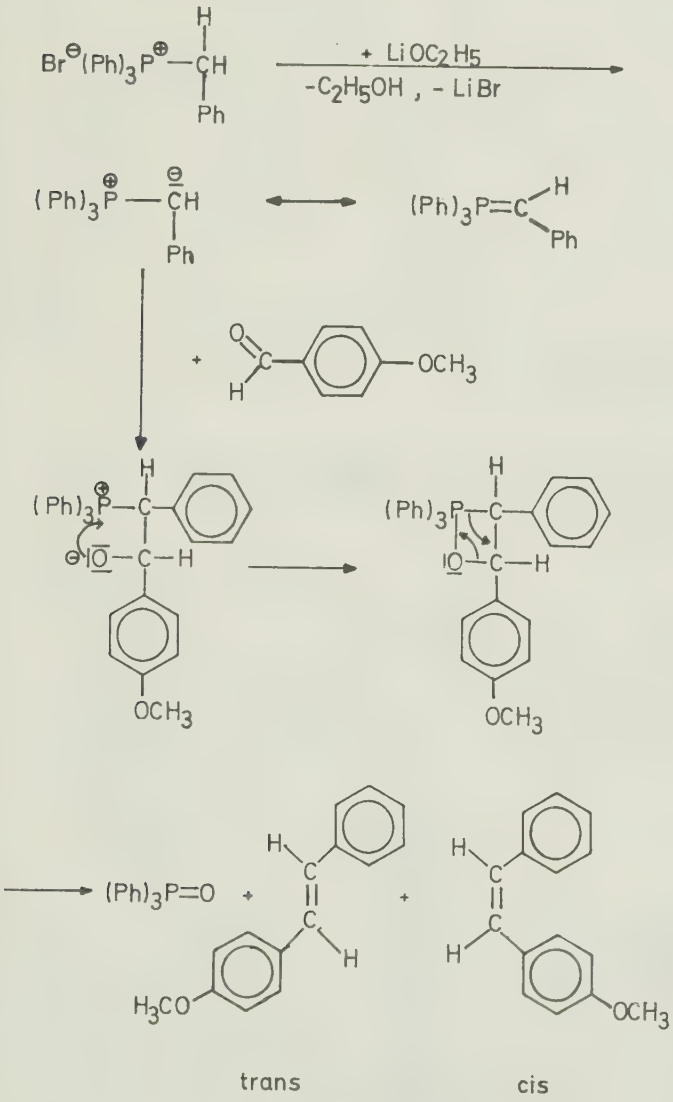
Eine Reihe von verschiedenen Methoden zur Synthese von substituierten Stilbenderivaten beschreibt K. B. Becker in einem 1983 erschienen Reviewartikel [34]. Für die symmetrisch substituierten Styrylbenzole kommen im Prinzip drei verschiedene Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Palladium - katalysierte Umsetzung von Arylhalogeniden mit Styrol [35] führt zu den Distyrylbenzolen. Für höher styrylsubstituierte Verbindungen ist diese Methode jedoch nicht geeignet.



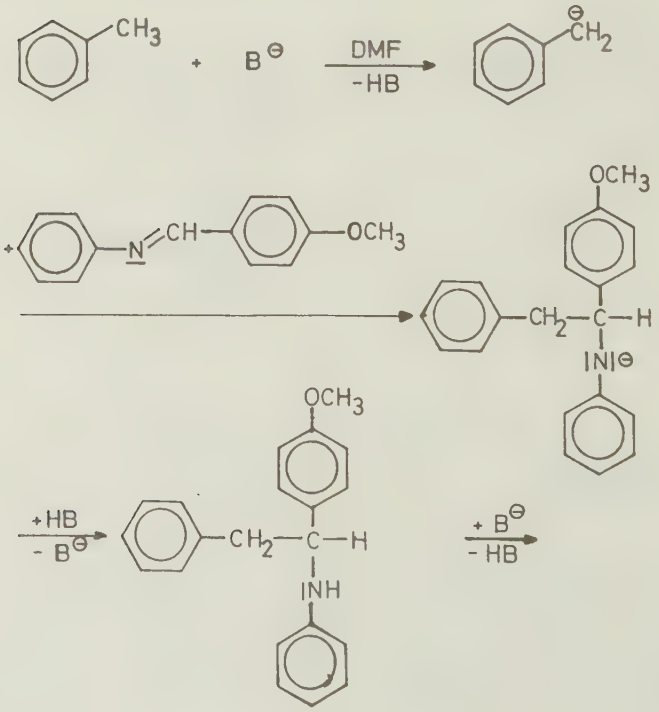
2. Die Wittig - Olefinierung [36,37], die ein weitreichendes Anwendungsspektrum aufweist und in guten Ausbeuten verläuft. Der ursprüngliche Nachteil, nämlich die Bildung eines Isomerengemisches aus cis-

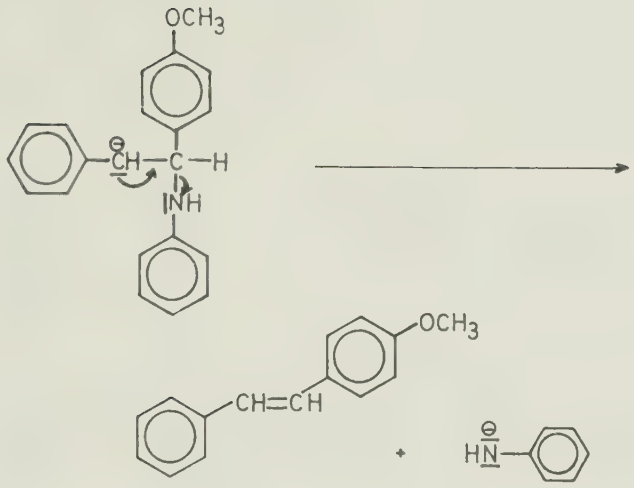
und trans-Form konnte jedoch durch die Horner - Emmons-Variante [38] oder die Schlosser - Variante [39,36b] behoben werden.



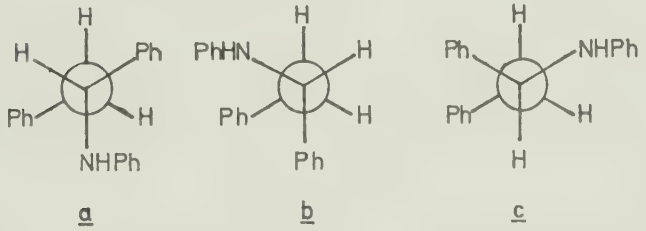
trans cis

3. Der in der Literatur als 'Anil - Methode' bekannte Syntheseweg von A. E. Siegrist [40,41] basiert auf einer Untersuchung von H. D. Becker [42], der aktivierte Methylarene mit Aldehyden kondensierte. Um die in vielen Fällen benötigte starke Base nicht durch das entstehende Wasser zu beeinträchtigen, ging Siegrist mit großem Erfolg zu Benzylidenanilinen über. Er baute die Methode gründlich aus und hat durch viele Beispiele ihre Anwendungsbreite abgesteckt. Selbst nicht aktivierte Methylarene wie Xylol, Mesitylen und Durol sind zur Umsetzung geeignet. Der allgemeine Mechanismus kann wie folgt formuliert werden:





Man beobachtet ausschließlich die Bildung der thermodynamisch stabileren trans-Verbindung. Das kann durch die Betrachtung der Vorzugskonformationen des intermediär gebildeten Additionsproduktes erklärt werden.



a b c

Die Newman - Projektionen a - c [49] zeigen die drei staggered-Konformationen, wobei c für die angenommene E2-Eliminierung wegfällt, da die zu eliminierenden Gruppen nicht trans-koplanar stehen. a ist der am wenigsten sterisch gehinderte Zustand und damit auch thermodyna-

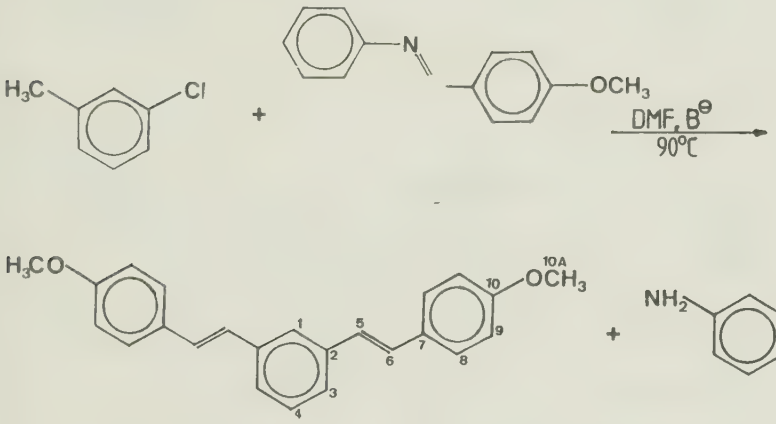
misch stabiler als b, aus dem das cis-Produkt entstehen würde. Mit Hilfe der 'Anil - Methode' wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von teilweise neuen Verbindungen dargestellt und spektroskopisch charakterisiert:

			Fp.
1,3-Di-(p-methoxystyryl)benzol	12	40c)	224°C
3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol	13		127°C
2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol	14		142°C
1,3-Di-(3,4-dimethoxystyryl)benzol	15	40c)	178°C
3,5-Di-(3,4-dimethoxystyryl)anisol	16		137°C
1,3-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)benzol	17	40c)	136°C
3,5-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol	18		162°C
2,6-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol	19		136°C
1,3,5-Tri-(p-methoxystyryl)benzol	20	40c)	161°C
1,2,4,5-Tetra-(p-methoxystyryl)benzol	21	40c)	238°C

Es hat sich gezeigt, daß der Methoxysubstituent im Normalfall keinen merklichen Einfluß auf die Reaktivität der Methylgruppen hat. Viel stärker macht es sich bemerkbar, wenn man die Zahl der umzusetzenden CH_3- Gruppen erhöht. Die Grenze ist offensichtlich aufgrund der wachsenden sterischen Hinderung bei vier Methylgruppen erreicht.

2.2.2 Synthese und spektroskopische Charakterisierung der Styrylverbindungen

1,3-Di-(p-methoxystyryl)benzol **12**



12

Ausbeute 33%

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man die Absorption der Methoxygruppe als Singulett bei δ = 3.82 (6H). Das AB - System bei 7.09 und 6.97 (^{3}J = 16 Hz) ist den olefinischen Protonen 5-H und 6-H zuzuordnen (jeweils 2H). Die aromatischen Protonen findet man bei δ = 6.89 (AA´,4H,9-H) und 7.45 (BB´,4H,8-H). Die Wasserstoffkerne am zentralen Ring bilden ein AB_2C-System, wobei 1-H als verbreitertes Singulett bei 7.58 (s,1H,1-H) und der B_2C-Teil bei 7.28 - 7.36 (m,3H,3-H,4-H) erscheint.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die Absorption des Methoxy-C-Atoms bei δ = 55.4. Die quartären aromatischen C-Atome

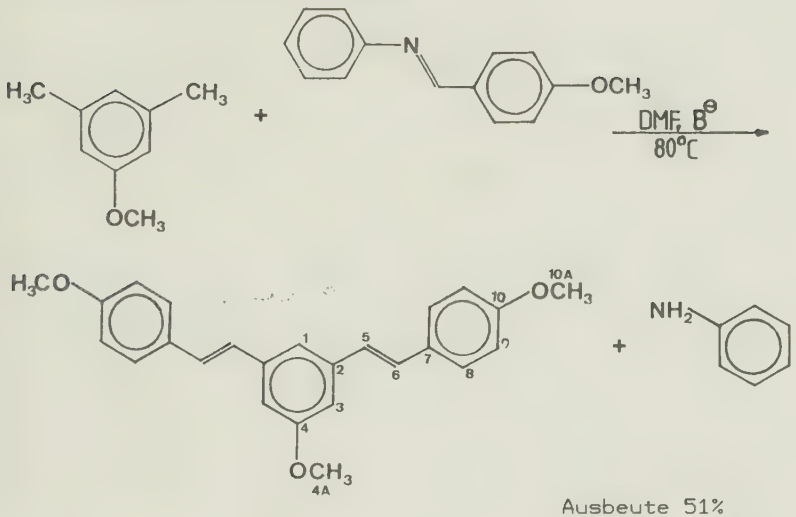
absorbieren bei δ = 130.2 (C-7), 138.0 (C-2), 159.4 (C-10) und die H-tragenden bei δ = 114.2 (C-9), 124.3 (C-1), 125.2 (C-3), 127.8 (C-8) und 128.9 (C-4).

Im Massenspektrum ist der Molekülpeak m/z = 342 gleichzeitig auch der Basispeak. Charakteristische Fragmente findet man bei **m/z** = 311 ($M-OCH_3]^+$,2%), 203 (9%) und 121 (10%).

Im Infrarotspektrum sieht man die C-H-Valenzschwingungen der Aromaten bei 3020 cm^{-1} und der Methoxygruppe bei 2840 cm^{-1}. Die beiden Absorptionen bei 1600 cm^{-1} werden von C=C-Ringschwingungen der Aromaten verursacht. Ganz typisch für alle trans-Stilben-Verbindungen ist die olefinische C-H-Deformationsschwingung bei 960 cm^{-1}. Bei 1250 cm^{-1} erkennt man deutlich die C-O-Valenzschwingung, wie sie für Aryl-Alkyl-Ether charakteristisch ist. Die aromatischen C-H-Deformationsschwingungen zeigen Banden bei 810, 820 und 850 cm^{-1}.

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol 13



Ausbeute 51%

13

Das ^{1}H-Spektrum zeigt die beiden Methoxygruppensignale bei δ = 3.89 (s,3H,4A-H) und bei 3.83 (s,6H,10A-H). Das olefinische AB-System absorbiert bei δ = 6.96 (5-H) und 7.09 (6-H) mit einer ^{3}J-Kopplung von 16 Hz (trans-Konfiguration). Die aromatischen Protonen des zentralen Ringes findet man als Singuletts bei δ = 7.22 (1H,1-H) und 6.93 (2H,3-H): die Protonen der äußeren Ringe bilden jeweils ein AA´BB´-System, die bei δ = 7.47 (4H,8-H) und 6.91 (4H,9-H) zu finden sind.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum fallen die 3 Methoxygruppensignale von C-10A (2fach) und C-4A bei δ = 55.2 zusammen. Die olefinischen C-Atome absorbieren bei 126.5 (C-5) und 128.7 (C-6). Quartäre aromatische C-Atome findet man bei δ = 159.4 (C-10), 160.2 (C-4), 139.2 (C-2) und

130.0 (C-7): die aromatischen, H-tragenden C-Atome liegen bei δ = 114.2 (C-9), 127.8 (C-8), 110.5 (C-3), 117.5 (C-1). C-3 und C-9 erfahren einen Hochfeldshift durch den +M-Effekt der benachbarten Methoxygruppe.

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak $M^{+\cdot}$ bei m/z = 372 auch als Basispeak. Einige typische Spaltungsprodukte findet man bei m/z = 233 (7%), 179 (20%) und bei 121 (15%).

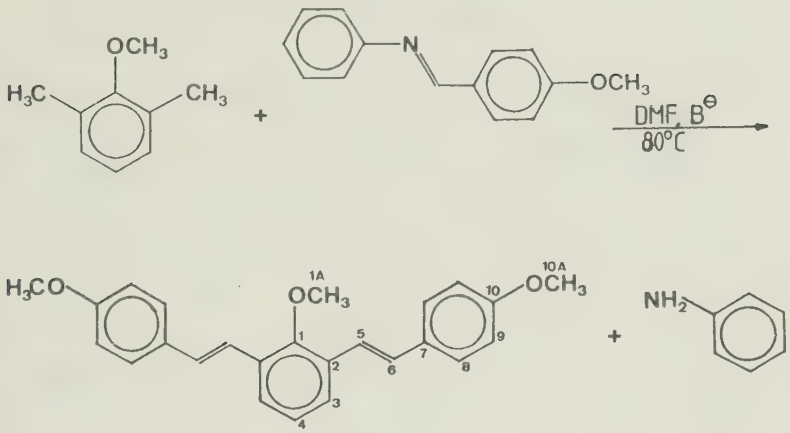
Das IR-Spektrum zeigt die aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei 3020 cm^{-1}, die der OCH_3-Gruppe bei 2830 cm^{-1}. Bei 1580 cm^{-1} erkennt man die C=C-Valenzschwingungen der aromatischen Kerne und bei 960 cm^{-1} die olefinische "out of plane"-Schwingung. Die C-O-Valenzschwingung absorbiert bei 1240 cm^{-1}. Für die aromatischen C-H-Deformationsschwingungen erscheinen vier Banden zwischen 800 und 860 cm^{-1}.

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

UV-Spektrum: λ_{max} = 307 nm

ε = $4{,}72 \cdot 10^4$

2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol 14



14 Ausbeute 19%

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheinen die Protonen der OCH_3-Gruppen bei δ = 3.79 (s,3H,1A-H) und 3.83 (s,6H,10A-H). Die trans-Doppelbindung ergibt ein AB-System bei δ = 7.09 (5-H,2H, ^{3}J = 16 Hz) und 7.32 (6-H,2H, ^{3}J = 16 Hz). Die aromatischen Protonen 8-H (4H) und 9-H (4H) absorbieren bei δ = 7.50 und 6.92, 3-H und 4-H bei δ = 7.52 (2H,3-H) und 7.13 (1H,4-H).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die drei Methoxy-C-Atome bei δ = 61.8 (C-1A,1C) und bei 55.3 (C-10A,2C). Die beiden olefinischen Kohlenstoffe absorbieren bei δ = 125.1 (C-5) und 129.5 (C-6), die quartären aromatischen Kohlenstoffe bei δ = 159.4 (C-10), 130.6 (C-7), 131.5 (C-2), 155.5 (C-1), während die aromatischen, H-tragenden C bei δ = 121.2 (C-3), 124.4 (C-4), 127.8 (C-8) und 114.4 (C-9) liegen.

Im Massenspektrum ist der Molekülpeak bei m/z = 372 wiederum der Basispeak. Bei 251 (8%) erscheint das Fragment $M-C_8H_9O^{\urcorner+\cdot}$, dessen Pendant $C_8H_9O^+$ bei m/z = 121 (26%) liegt. Ein weiteres Fragment wird bei m/z = 135 ($C_9H_{11}O^{\urcorner+}$,21%) gefunden.

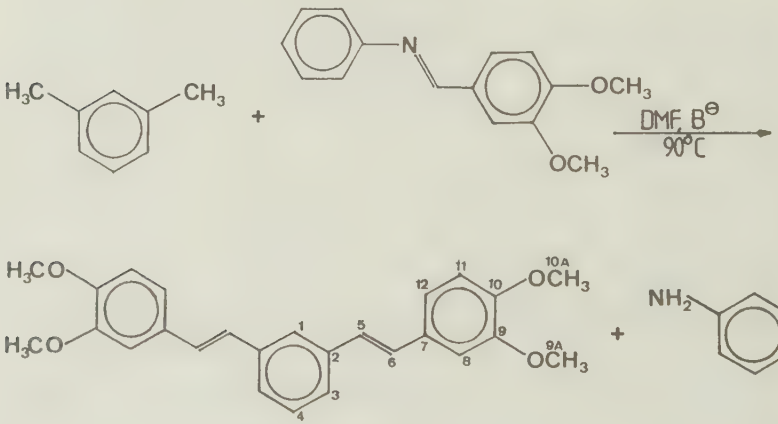
Das IR-Spektrum zeigt zusätzlich zu den bei **13** beschriebenen Schwingungen die Substitutionsmuster an den Benzolkernen durch die C-H-Deformationsschwingungen bei 760, 770, 790, 815, 830 und 860 cm^{-1} an. Die C=C-Ringschwingungen liegen bei 1600 cm^{-1}.

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

UV-Spektrum: λ_{max} = 307 nm

ε = 5,92 $\cdot 10^4$

1,3-Di-(3,4-dimethoxystyryl)benzol **15**



15 Ausbeute 19%

Im ^{1}H-NMR-Spektrum absorbieren die Protonen der Methoxygruppen bei δ = 3.92 und bei 3,86. Ein AB-System mit einer Kopplung von 16,5 Hz mit δ = 6.97 und 7.08 werden jeweils den olefinischen Protonen 5-H (2H) und 6-H (2H) zugeordnet. Der zentrale Benzolkern zeigt für 1-H bei 7.59 ein breites Singulett und für 3-H und 4-H den B_2C-Teil des AB_2C-Spinsystems zwischen 7.27 und 7.38 mit einer Integration von 3H. Das ABC-System der äußeren Benzolringe zeigt eine ^{4}J-Kopplung von 1,8 Hz für die Absorptionen von 8-H bei 7.06 und 12-H bei 7.03, 11-H erscheint bei 6.82.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten 14 Signale, die Zuordnung wurde folgendermaßen getroffen:

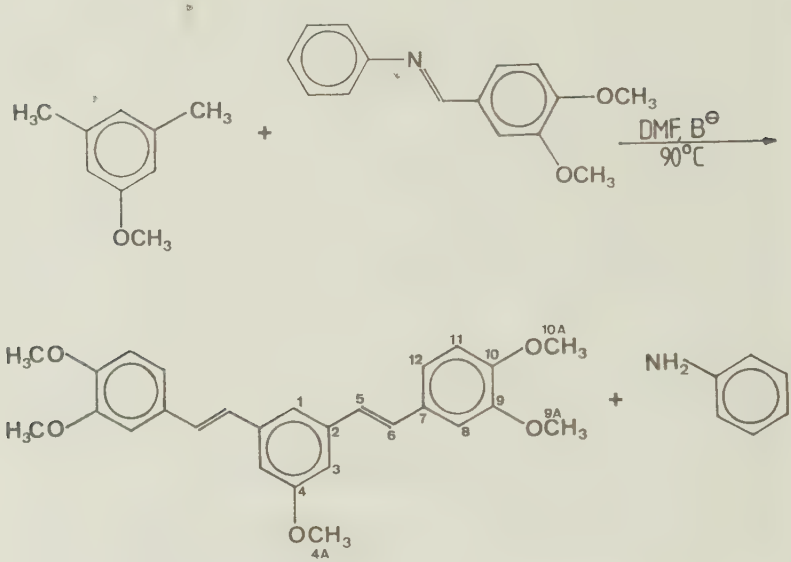
δ = 124.3 (C-1), 137.9 (C-2), 125.2 (C-3), 128.9 (C-4), 126.7 (C-5), 128.7 (C-6), 130.5 (C-7), 109.2 (C-8), 143.3 (C-9*), 149.1 (C-10*), 111.5 (C-11), 120.0 (C-12), 56.0/ 55.9 (C-9A,10A).

(* die Zuordnung ist austauschbar)

Im Massenspektrum ist der Molekülpeak bei m/z = 402 gleichzeitig wieder der Basispeak (100%). Charakteristische Fragmente findet man bei m/z = 254 (33%), 239 (17%), 179 (8%), 151 (17%), 133 (3%), 121 ($C_8H_9O^+$,9%).

Das IR-Spektrum zeigt die aromatische C-H-Valenzschwingung bei 3000 cm^{-1}, die C-H-Valenzschwingung der OCH_3-Gruppen bei 2830 cm^{-1}, die C=C-Deformationsschwingungen bei 960 cm^{-1} und die Substitutionsmuster an den Benzolkernen bei 750, 770, 785, 800, 840 und 860 cm^{-1}. Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

3,5-Di-(3,4-dimethoxystyryl)anisol **16**



16

Ausbeute 11%

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erkennt man die Signale der OCH_3-Gruppen bei δ = 3.85 (s,3H,4A-H), 3.87 (s,6H) und 3.92 (s,6H). Die olefinischen Protonen 5-H und 6-H absorbieren als AB-System bei δ = 7.07 (2H,6-H, ^{3}J = 16 Hz) und 6.93 (2H,5-H, ^{3}J = 16 Hz). Die aromatischen Protonen findet man bei δ = 7.22 (s,1H,1-H), 6.92 (s,2H,3-H) und ein ABC-System bei 7.06 (2H,8-H), 6.83 (2H,11-H) und 7.04 (2H,12-H). Die Wasserstoffe 8-H und 12-H zeigen wie bei Verbindung **15** eine Fernkopplung ^{4}J = 1,8 Hz.

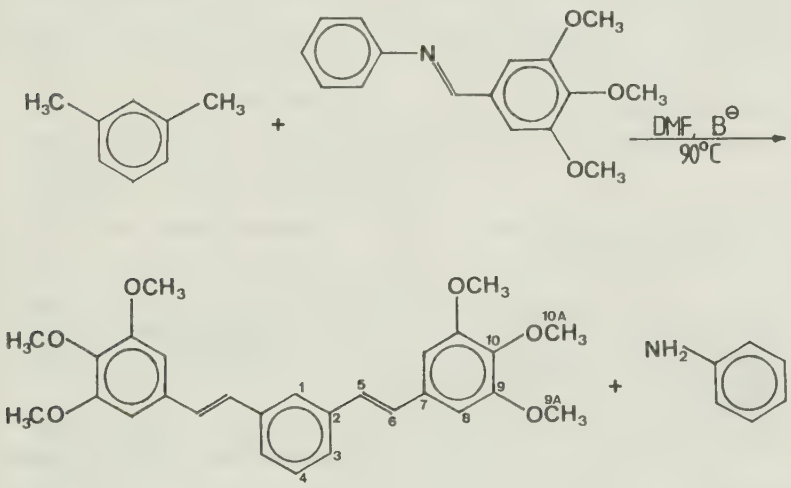
Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man die erwarteten 15 Signale. Sie wurden in Analogie zu den bisher beschriebenen Verbindungen zugeordnet:

δ = 117.6 (C-1), 139.2 (C-2), 110.7 (C-3), 160.3 (C-4),

126.7 (C-5), 129.0 (C-6), 130.4 (C-7), 109.1 (C-8), 149.2/149.3 (C-9,10), 111.5 (C-11), 120.0 (C-12), 55.3 (C-4A), 55.9 (C-9A), 55.9 (C-10A).

Im Massenspektrum erscheint der Massenpeak bei m/z = 432 (100%, Basispeak). Außerdem findet man typische Bruchstücke bei m/z = 281 (3%), 151 (20%), 121 ($C_8H_9O^+$,3%). Das IR-Spektrum zeigt die üblichen Schwingungen (siehe 12 - 15), es ist im experimentellen Teil abgebildet.

1,3-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)benzol 17



17

Ausbeute 13%

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheinen die Singuletts der Methoxygruppen bei δ = 3.86 (6H,10A-H) und 3.90 (12H, 9A-H). Die olefinischen Protonen absorbieren als AB-

System bei δ = 7.01 (2H,6-H, ^3J = 16 Hz) und 7.08 (2H, 5-H, ^3J = 16 Hz), die aromatischen H-Atome bei δ = 6.74 (s,4H,8-H); 7.32 - 7.42 (m,3H,3-H,4-H), 7.64 (s,1H,1-H). Das ^{13}C-NMR-Spektrum wurde in Analogie zu den vorhergehenden Verbindungen interpretiert:

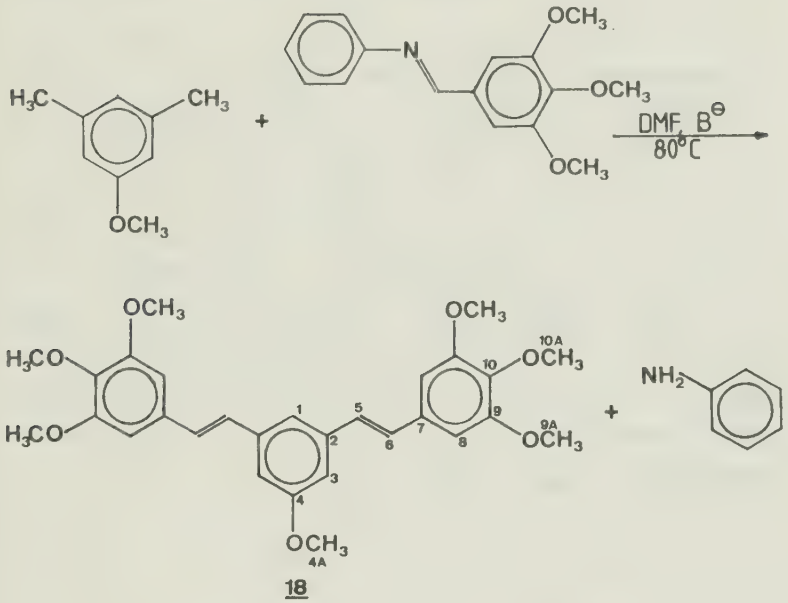
δ =	56.1 (C-10A,Methoxy),	60.9 (C-9A,Methoxy),
	103.9 (C-8),	124.5 (C-1),
	125.6 (C-3),	128.0 (C-5),
	129.0 (C-4),	129,0 (C-6),
	133.0 (C-7,quartär),	137.7 (C-2,quartär),
	138.3 (C-10,quartär),	153.5 (C-9,quartär).

Im Massenspektrum erscheint der Massenpeak bei m/z = 462 (100%, Basispeak). Charakteristische Fragmente sind bei m/z = 447 ($M-CH_3^+$,25%), 432 (3%), 231 (12%).

Das IR-Spektrum weist die erwarteten Schwingungen auf: bei 3000 cm^{-1} die aromatische C-H-Valenzschwingung, bei 2830 cm^{-1} die C-H-Valenzschwingung der Methoxygruppen, bei 1570 cm^{-1} die C=C-Ringschwingung, bei 1240 cm^{-1} die C-O-Valenzschwingung bei 960 cm^{-1} die 'out of plane'- Schwingung der olefinischen Wasserstoffe und die Substitutionsmuster der Benzolkerne bei 780, 810 und 850 cm^{-1}.

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

3,5-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol 18



18

Ausbeute 21%

Das ^{1}H-NMR-Spektrum gibt ein sehr einfaches Bild: die Methoxygruppen ergeben 2 Singuletts bei δ = 3.86 (9H, 4A-H, 10A-H) und 3.90 (12H,9A-H), die aromatischen Wasserstoffe absorbieren als 3 Singuletts bei δ = 6.72 (4H,8-H), 6.93 (2H,3-H) und 7.24 (1H,1-H) und das olefinische AB-System findet man bei δ = 6.96 (2H,6-H, ^{3}J = 16,5 Hz) und 7.05 (2H,5-H, ^{3}J = 16,5 Hz).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (analog zu 12 - 17):

δ = 55.3 (C-4A,Methoxy), 56.1 (C-9A,Methoxy), 60.8 (C-10A,Methoxy), 104.0 (C-8), 111.1 (C-3), 117.7 (C-1), 127.9 (C-5), 129.2 (C-6), 132.8

(C-7,quartär), 138.4 (C-10,quartär), 138.9 (C-2, quartär), 153.4 (C-9,quartär), 160.3 (C-4, quartär).

Im Massenspektrum ist der Massenpeak mit m/z = 492 wiederum der Basispeak (100%). Typische Fragmente sind: 477 ($M-CH_3]^+$,11%), 246 (10%), 231 (4%), 181 (10%).

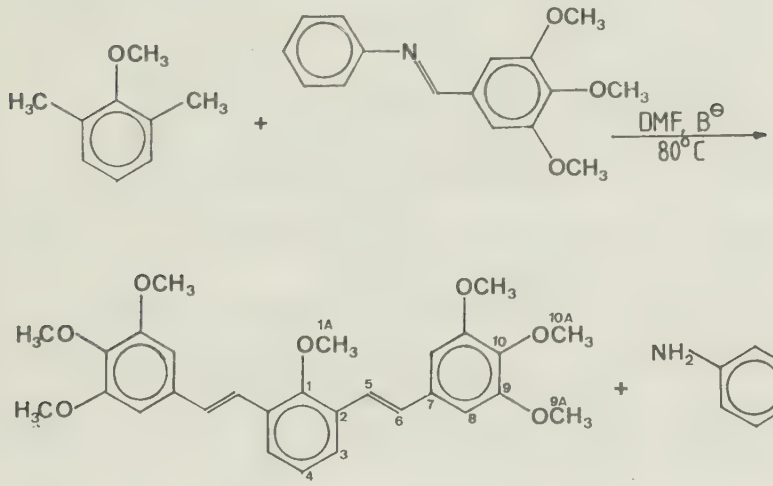
Das IR-Spektrum zeigt bekannte Absorptionen bei: 3000 cm^{-1} aromatische C-H-Valenzschwingung, 2830 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung der OCH_3-Gruppe, 1580 cm^{-1} C=C-Ringschwingung, 1240 cm^{-1} C-O-Valenzschwingung und 960 cm^{-1} 'out of plane'-Deformationsschwingung an der Doppelbindung.

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

UV-Spektrum: λ_{max} = 314 nm

ε = $7{,}41 \cdot 10^4$

2,6-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol 19



19 Ausbeute 11%

Im ^{1}H-NMR-Spektrum absorbieren die Protonen der OCH_3-Gruppen bei δ = 3.79 (s,3H,1A-H), 3,86 (s,6H,10A-H) und 3.90 (s,12H,9A-H), die olefinischen Protonen (AB-System) bei δ = 7.07 (2H,5-H, ^{3}J = 16,5 Hz) und 7.31 (2H,6-H, ^{3}J = 16,5 Hz) und die aromatischen Wasserstoffe bei δ = 6.77 (s,4H,8-H), 7.14 (1H,4-H) und 7.52 (2H, 3-H).
Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man folgende Signale: δ = 56.2 (C-10A,Methoxy), 60.8 (C-9A,Methoxy), 61.9 (C-1A, Methoxy), 104.1 (C-8), 122.6 (C-5), 124.5 (C-4), 125.7 (C-6), 130.2 (C-3), 131.1 (C-7, quartär), 133.3 (C-2,quartär), 138.5 (C-10,quartär), 153.5 (C-9, quartär) und 155.7 (C-1,quartär).

Das Massenspektrum zeigt praktisch dieselben Peaks wie bei **18**: m/z = 492 ($M^{+\cdot}$,100%), 477 (18%), 246 (11%), 231 (3%) und 181 (25%). Außerdem ist bei 314 (13%) ein zusätzlicher Peak zu erkennen.

Das IR-Spektrum enthält folgende Schwingungen:

3000 cm^{-1} aromatische C-H-Valenzschwingung,

2840 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung der Methoxygruppen,

1580 cm^{-1} aromatische C=C-Ringschwingung,

1240 cm^{-1} C-O-Valenzschwingung,

960 cm^{-1} olefinische Deformationsschwingung und

810 cm^{-1} drei 'out-of-plane'-Schwingung der benachbarten H-Atome am zentralen Ring und

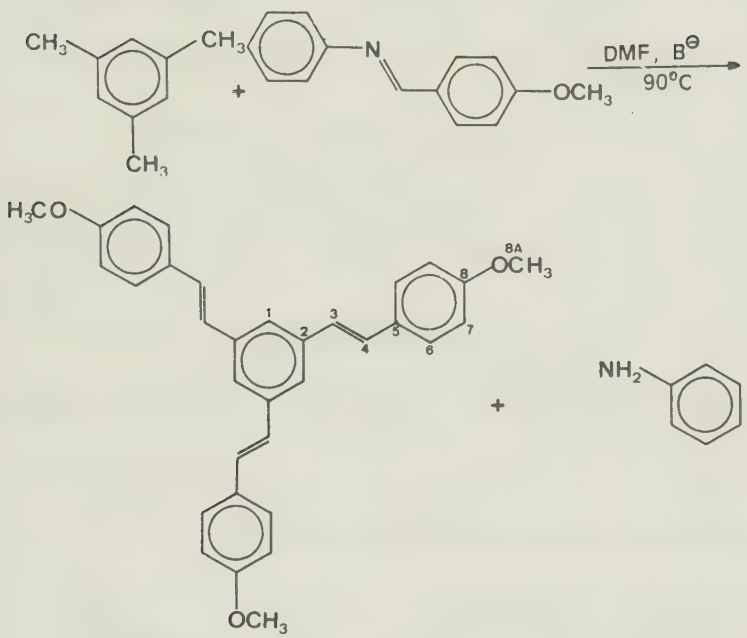
860 cm^{-1} schwache Bande der isolierten H-Atome der äußeren Ringe.

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

UV-Spektrum: λ_{max} = 315 nm

ε = $3{,}57 \cdot 10^4$

1,3,5-Tri-(p-methoxystyryl)benzol 20



20 Ausbeute 5%

Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegt das Signal der Methoxygruppen bei δ = 3.83 (s,9H,9A-H). Außerdem erkennt man ein AB-System mit 16Hz-^{3}J-Kopplung bei 7.04 und 7.08 für die olefinischen Protonen 3-H (3H) und 4-H (3H). Die aromatischen Wasserstoffe absorbieren als AA´BB´-System bei δ = 6.90 (6H,6-H), 7.48 (6H,7-H) und als Singulett bei 7.47 (3H,1-H).

Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man folgende Absorptionen: δ = 55.3 (C-8a,Methoxy), 114.2 (C-7), 123.2 (C-1), 126.5 (C-3), 127.5 (C-6), 128.5 (C-4), 130.1 (C-5,

quartär). 138.2 (C-2,quartär) und 159.4 (C-8,quartär).

Im Massenspektrum liegt der Molekülpeak bei m/z = 472 (100%) auch als Basispeak vor. Zwei charakteristische Fragmente erhält man bei m/z = 353 ($M-C_8H_9O^{\cdot}]^+$,1%) und 121 ($C_8H_9O^+$,24%).

Im IR-Spektrum werden folgende Banden zugeordnet:

3050 cm^{-1} aromatische C-H-Valenzschwingung,

2850 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung der OCH_3-Gruppe,

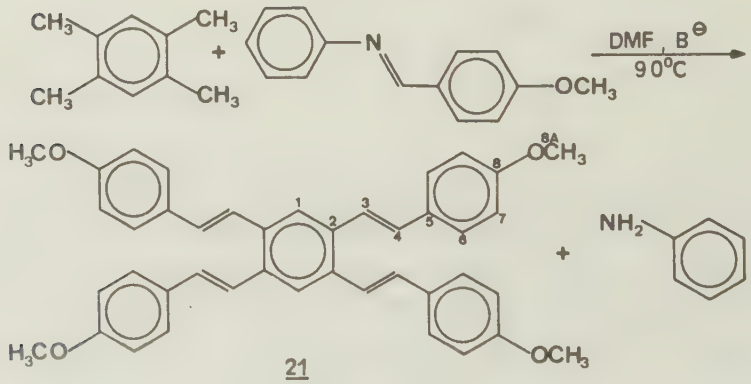
1590 cm^{-1} C=C-Valenzschwingung der aromatischen Ringe,

950 cm^{-1} C-H-Deformationsschwingung an der trans-Doppelbindung und zwei Banden bei

840 cm^{-1} für die C-H-"out-of-plane"-Schwingung an den

800 cm^{-1} Aromaten.

1,2,4,5-Tetra-(p-methoxystyryl)benzol 21



21

Ausbeute 5,4%

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die Methoxygruppe mit der Absorption bei δ = 3.83 (s,12H,8A-H), das olefinische AB-System bei δ = 6.99 (4H,3-H) und 7.34 (4H,4-H) und die aromatischen H-Atome bei δ = 6.90 (AA´,8H,7-H), 7.48 (BB´,8H,6-H) und 7.72 (s,2H,1-H).

Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man 7 Signale, die folgendermaßen zugeordnet werden:

δ = 55.3 (C-8A, Methoxy), 114.2 (C-7), 124.4 (C-1), 127.9 (C-6), 130.5 (C-5, quartär), 135.3 (C-2, quartär) und 159.4 (C-8,quartär).

Die Signale der olefinischen C-Atome C-3 und C-4 fallen vermutlich mit denen von C-1 und C-5 zusammen; dies wird auch durch den Intensitätsvergleich nahegelegt.

Im Massenspektrum liegt der Molekülpeak bei m/z = 606 (36%). Charakteristische Fragmente findet man bei 486 (17%), 485 (43%), 227 (60%), 135 (30%) und den Basispeak bei 121 ($C_8H_9O^+$,100%).

Das IR-Spektrum hat große Ähnlichkeit mit den Spektren der Verbindungen **12** und **20**. Typisch sind bei 3020 cm^{-1} die aromatische C-H-Valenzschwingungen, bei 2850 cm^{-1} die C-H-Valenzschwingungen der Methoxygruppen, bei 1600 cm^{-1} die C=C-Ringschwingung und bei 960 cm^{-1} die "out-of-plane"-Schwingung der olefinischen Wasserstoffe. Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

3. Absorptions- und Fluoreszenzmessungen, Fluoreszenz-Abklingzeiten zur Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände

3.1 Allgemeines

Bei photochemischen Reaktionen reicht es im allgemeinen aus, die ersten angeregten Zustände (Singulett S_1, Triplett T_1) zu betrachten, da meistens sie an den Reaktionen beteiligt sind (Regel von Kasha [44]). Reaktionen aus elektronischen Zuständen höherer Ordnung treten seltener auf, denn eine schnelle strahlungslose Umwandlung zu den S_1- und T_1-Zuständen ist stark begünstigt.
Aus dem Franck-Condon-Prinzip, welches beinhaltet, daß Elektronenübergänge sehr viel schneller (10^{-16} - 10^{-14} sec.) [2] ablaufen als Übergänge zwischen den Schwingungszuständen der Kerne (10^{-13} - 10^{-12} sec.), zieht man die Folgerung, daß das Molekül vor und nach der Anregung (oder Emission) die gleiche Geometrie aufweist. Oft wird nicht der Schwingungsgrundzustand des angeregten Moleküls erreicht (0 -> 0-Übergang), sondern höhere Schwingungszustände (0 -> n-Übergang), die dann durch Relaxation in den angeregten Schwingungsgrundzustand übergehen. Jeder dieser Übergänge ergibt im Absorptions- (und Emissions-) Spektrum eine Bande, die in der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln besser, in polaren Lösungsmitteln schlechter aufgelöst sind. Die beste Auflösung in Lösung erhält man bei tiefen Tem-

peraturen in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (Spolskij-Spektren [45]). Beim Absorptionsspektrum ist der 0 -> 0-Übergang der energieärmste, beim Emissionsspektrum der energiereichste. Daraus folgt eine Spiegelbildsymmetrie von Absorptions- und Emissionsspektrum, wobei das Emissionsspektrum im langwelligeren Bereich zu finden ist (Stokes'sche Rotverschiebung). Tritt zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsspektrum eine Lücke auf, so kann dies verschiedene Gründe haben: Ist die gemessene Lösung zu konzentriert, so wird das emittierte Licht reabsorbiert, was eine langwellige Verschiebung zur Folge hat. Bei Dipolmolekülen tritt ebenso eine Lückenbildung auf. Bei linearen Polyenen wie Diphenyloktatetraen wurde auf der langwelligen Seite des Anregungsspektrums eine schwache Bande gefunden, die einem symmetrieverbotenen Übergang von $^1A_g \rightarrow {}^1A_g$ entspricht [45,46]. Der ^1A_g-Anregungszustand liegt dabei energetisch tiefer als der symmetrieerlaubte ^1B_u-Zustand, der normalerweise den S_1-Zustand darstellt.
Beim 1,3,5-Tristyrylbenzol 23 wurde ebenfalls eine Lücke zwischen dem Anregungs- und dem Emissionsspektrum gefunden. Es wurde deshalb mit einigen anderen Polystyrylbenzolen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Zusätzlich wurden die Fluoreszenzabklingzeiten gemessen, um die Frage der Reaktionsfähigkeit in verdünnten Lösungen ($\lesssim 10^{-2}$ mol/l) zu klären.

3.2 Fluoreszenzabklingzeiten

Die Fluoreszenzabklingkurven wurden an einer "single photon counting"-Apparatur aufgenommen und daraus die mittleren Lebensdauern von vier Verbindungen errechnet:

1,3,5-Tri(p-methoxystyryl)benzol **20**
1,3-Distyrylbenzol **22**
1,3,5-Tristyrylbenzol **23**
1,2,4,5-Tetrastyrylbenzol **24**

Die Abklingkurven von **20** und **23** sind auf der nächsten Seite abgebildet (Abb. 3.1).

Die vier Verbindungen können jeweils in unterschiedlichen Konformationen vorliegen (Tab. 3.1), wobei Abweichungen von der statistischen Verteilung aufgrund sterischer Faktoren angenommen werden müssen. Man erwartet eine unterschiedlich lange Lebensdauer der angeregten Zustände [48] für die einzelnen Rotameren. Dieser Sachverhalt schlägt sich in den Fluoreszenzabklingkurven insofern nieder, daß man sie nicht durch eine monoexponentielle Funktion annähern kann.

Um einen mathematischen Ansatz für die Abklingkurve zu bekommen, muß man alle bei der Desaktivierung des angeregten S_1-Zustands konkurrierenden beteiligten Prozesse betrachten: die Fluoreszenz (F), die cis-trans-Isomerisierung (I), die Stoß-Komplexbildung (Quenchen, Q), die Interkombination (intersystem crossing, ISC) und die innere Umwandlung zum Grundzustand (internal conversion, IC).

$$-d[M^*]/dt = (k_F + k_I + k_Q[M] + k_{ISC} + k_{IC})[M^*]$$

k_Q ist hier gleich 0, da die Messungen in 10^{-5} M Lösungen durchgeführt wurden und daher auch das Selbstquenchen vernachlässigbar ist. Für $\bar{\tau} = \frac{1}{k_F + k_I + k_{ISC} + k_{IC}}$ ergibt sich durch Integration für die Konzentration der angeregten Moleküle:

$$[M^*] = [M^*]_0 \cdot e^{-t/\bar{\tau}}$$

Daraus erhält man für die Abklingkurven den Ausdruck

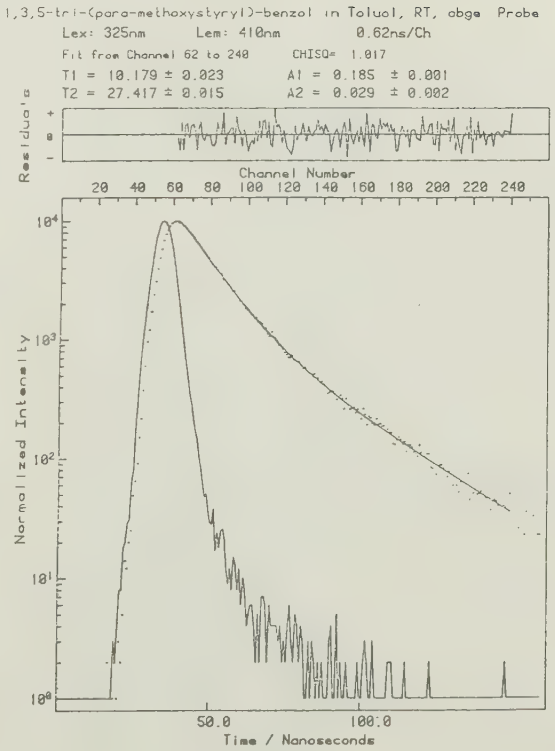
$$I = I_0 (\alpha\ e^{-t/\bar{\tau}})$$

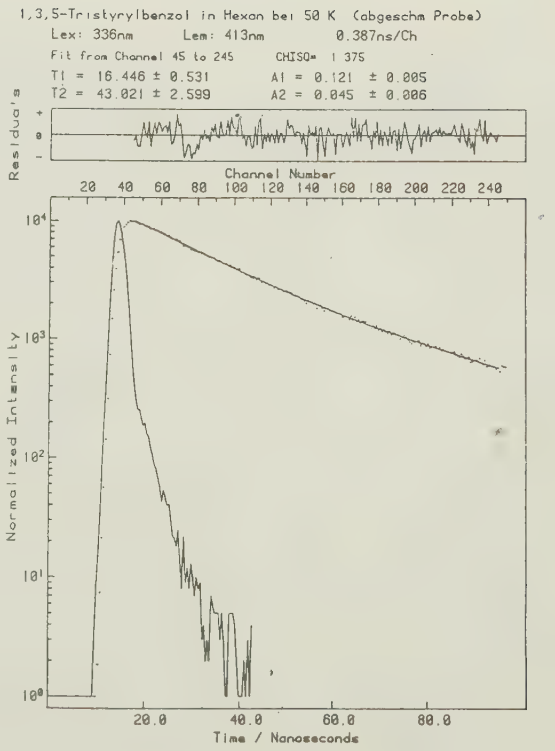
und bei Summation über alle Rotamere

$$I = I_0 (\alpha_1\ e^{-t/\bar{\tau}_1} + \alpha_2 e^{-t/\bar{\tau}_2} \ldots)$$

In den vorliegenden Fällen reicht es aus, die Kurven durch eine biexpontielle Annäherung zu beschreiben (Abb. 3.1), wobei die Verbindungen 20 und 23 tatsächlich in zwei Rotameren vorliegen. Bei den anderen beiden Verbindungen muß man davon ausgehen, daß einerseits die Population eines Rotameren sehr gering sein kann und andererseits Abklingzeiten, die sehr eng beieinanderliegen, bei diesem Rechenverfahren nicht mehr aufgelöst werden können. Ein Beispiel dafür ist das 1,2,4,5-Tetrastyrylbenzol, das in sieben konformeren Formen vorliegen kann. Als zusätzliche Voraussetzung für diese Betrachtungsweise muß man annehmen, daß die Fluoreszenz der einzelnen Rotameren unabhängig voneinander erfolgt. Wäre dies nicht der Fall, d. h. würde sich in den S_1-Zuständen eine neue Gleichgewichtslage einstellen, so müßte man in den Abklingfunktionen auch Glieder mit negativen präexponentiellen Faktoren erhalten, was nach Tab. 3.1 hier nicht zutrifft.

Abb. 3.1 Fluoreszenzabklingzeiten von 20 und 23





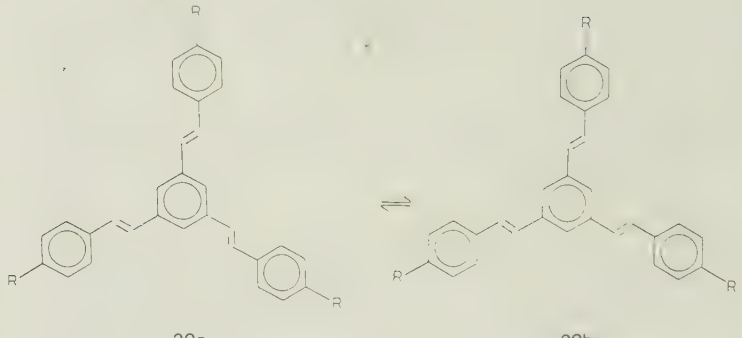
Bei der rechnerischen Auswertung der Abklingkurven muß die Blitzbreite berücksichtigt werden: Anregung und Desaktivierung überlappen sich im Anfangsbereich, was durch Faltintegrale erfaßt wird.

Tab. 3.1 Floureszenzmessungen von (E,E)-1,3-Distyrylbenzol 22, (E,E,E)-1,3,5-Tristyrylbenzol 23, (E,E,E)-1,3,5-Tris 2-(4-methoxyphenyl)ethenyl benzol 20 und 1,2,4,5-Tetrastyryl-benzol 24 in 10^{-5} M Lösung.

Verbindung	Zahl und statistische Verteilung der Rotameren	Solvens	Temperatur K	mittlere Fluoreszenz-Lebensdauer ns	präexponentieller Faktor A
22	3 (1:1:2)	Toluol	293	5.2	0.069
				11.7	0.022
		n-Hexan	293	5.0	0.122
				8.4	0.032
23	2 (2:6)	Toluol	293	9.4	0.075
				13.6	0.048
		n-Hexan	293	8.3	0.116
		n-Hexan	50	16.4	0.121
				43.6	0.045
20	2 (2:6)	Toluol	293	10.2	0.185
				27.4	0.029
24	7 (1:1:2:2:2:4:4)	Toluol	293	7.8	0.121

Die zur Fluoreszenz konkurrierende cis-trans-Isomerisierung wird bei den mehr behinderten Konformationen zurückgedrängt. Dadurch wird die Quantenausbeute für die Fluoreszenz $Q_F = \frac{k_F}{k_F + k_I}$ [49] größer, sodaß man die längere Lebensdauer dem ungünstigeren Isomeren 20b zuordnen kann.

Abb. 3.2: Rotamere von 20



20a ⇌ 20b

R = OCH_3

Weitere Einflüsse sind dem Lösungsmittel und der Temperatur zuzuschreiben. In Toluol wurden etwas längere Lebensdauern gemessen. Dieselbe Wirkung hat eine Erniedrigung der Temperatur (vgl. 1,3,5-Tristyrylbenzol: Tabelle 3.1).

Die Lebensdauern der untersuchten Verbindungen liegt bei Raumtemperatur zwischen 5 und 28 ns. Beim Grundkörper dieser Reihe, dem trans-Stilben, findet man eine streng monoexponentielle Abklingfunktion, die zu einer Lebensdauer von 80 - 130 ps [50,51] führt. Dies entspricht einer um den Faktor 100 verlängerten Lebensdauer bei den Verbindungen **20**, **22**, **23** und **24**).

Die Smoluchowski-Gleichung [20] stellt eine Beziehung her zwischen dem mittleren Molekülabstand, der sich aus der Konzentration der Lösung ergibt, und der für eine Stoß-Komplexbildung notwendigen Diffusionszeit:

$\overline{\Delta x} = \sqrt{2D\overline{\Delta t}}$ oder $\overline{\Delta t} = \overline{\Delta x}^2/2D$

Tabelle 3.2: Mittlerer Molekülabstand $\overline{\Delta x}$ und die notwendige Zeitdauer $\overline{\Delta t}$ für die Excimerenbildung bei verschiedenen Konzentrationen (Diff.koeff. $D = 10^{-5}$ cm^2/s)

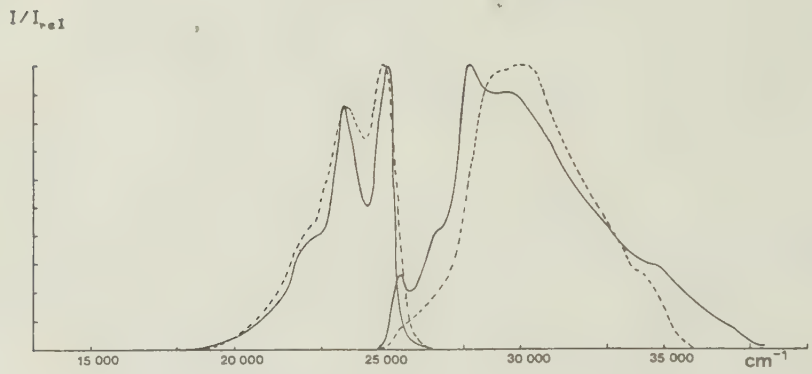
c [mol/l]	1.0	0.1	0.01	0.001	0.0001
Δx [Å]	11.8	25.5	55.0	118.4	255.2
Δt [ns]	0.7	3.3	15.1	70.1	325.5

H. Stegemeyer fand für die Photodimerisierung von trans-Stilben eine untere Grenze der Konzentration von 10^{-1} mol/l [17]. Um der Smoluchowski-Gleichung zu genügen, nahm er eine zu große Lebensdauer im S_1-Zustand im Bereich von 10^{-9}s an. Auch bei den Verbindungen 20, 22, 23 und 24 liegen die gefundenen Werte ca. um den Faktor 10 unter den von der Smoluchowski-Gleichung verlangten Werten, also muß man schließen, daß die Reaktion von Molekülpaaren S_0/S_1 mit $\tau(S_1) > \overline{\tau}(S_1)$ und von Molekülpaaren S_0/S_1 mit $\Delta X < \overline{\Delta X}$ noch effektiv aufrecht erhalten wird.

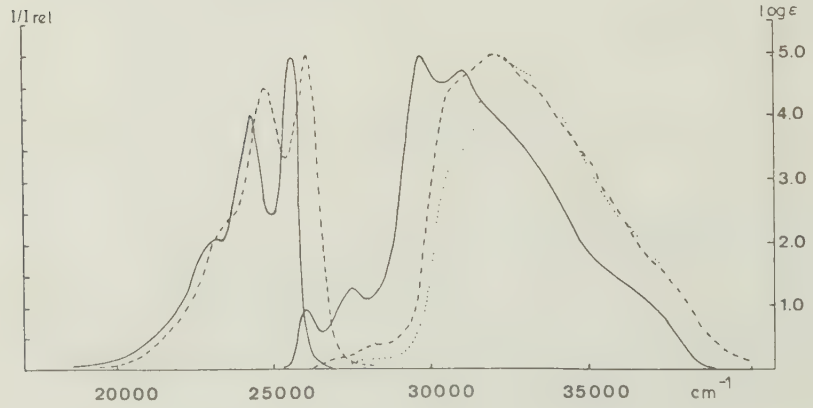
3.3 Anregungs- und Emissionsspektren

Um den Sachverhalt der gegenüber Stilben stark verlängerten Lebensdauern zu klären, wurden die Anregungs- und Emissionsspektren der Verbindungen 20, 22, 23 und 24 untersucht (Abb. 3.3). Auffallend sind die Aufnahmen der beiden symmetrischen Moleküle 20 und 23, die eine besondere Strukturierung aufweisen. Bei 23 findet man bei tiefer Temperatur (50K) zwei schwache Banden bei 27300 cm^{-1} und 28950 cm^{-1}. Die Messung der Anregungsspektren

Abb.3.3 a) Anregungs- und Emissionsspektrum von 20



b) Anregungs-, Emissions- und UV-Spektrum von 23



····· UV-Spektrum

– – – – – Anregung und Emission bei 293K

——— Anregung und Emission bei 50K

bei verschiedenen Emissionswellenzahlen (23000, 24000, 25000 cm^{-1}) ließ die Spektren unverändert. Die Konformeren **23a** und **23b** unterscheiden sich also wenig in ihrem Anregungs- und Fluoreszenzverhalten. Die Tieftemperaturaufnahme bei 50 K zeigt aber im Anregungsspektrum die schwache Bande eines verbotenen Übergangs. Wird die Fluoreszenzbande auf diesen Übergang normiert, so scheint die Spiegelbildlichkeit von Absorption und Emission wieder hergestellt. Man muß annehmen, daß dieser verbotene π-π^*-Übergang für die Fluoreszenz und die Photodimerisierung verantwortlich ist. Die kleine Intensität der Bande läßt sich gut mit der langen mittleren Lebensdauer vereinbaren. Bei den meisten stilbenartigen Molekülen wird diese Bande vom längstwelligen intensiven (symmetrieerlaubten) π-π^*-Übergang verdeckt.

3.4 Diskussion

Der bei den Messungen der Anregungs- und Fluoreszenzspektren neu gefundene $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang entspricht einem symmetrieverbotenen $^1A_g \rightarrow {}^1A_g$-Übergang. Beim Stilben liegen die angeregten Zustände der Symmetrierasse A deutlich über denen der Symmetrierasse B. Anregung und Emission finden also bevorzugt mit den B-Zuständen statt. Verlängert man jedoch die olefinische Kette zwischen den Phenylresten wie in den konjugierten (1,w)-Diphenylpolyenen, so verschieben sich die A-Terme stärker bathochrom als die B-Terme, sodaß das 1,6-Diphenyl-(E,E,E)-1,3,5-hexatrien einen S_1-Zustand der Symmetrie-

rasse A hat, woraus eine lange Fluoreszenzlebensdauer von ca. 30 ns resultiert [52]. Bei den hier untersuchten Polystyrylbenzolen liegen ganz offensichtlich ähnliche Verhältnisse vor.

4. Photocyclodimerisierungen

4.1 Allgemeines über Cyclophane

Cyclophane sind Moleküle mit einem oder mehreren aromatischen Grundkörpern, die über verschiedenartige Molekülketten verbrückt sind. Das derzeit große Interesse an Cyclophanen (der Name ist zusammengesetzt aus Cyclo, Phenyl und Alkan) liegt an ihren ungewöhnlichen stereochemischen Eigenschaften. So dienen die monoverbrückten [n]Paracyclophane als Modellsubstanzen zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Abweichung von der Planarität des Aromaten und seinem aromatischen Charakter [53]. Viele Phanmoleküle zeichnen sich durch nichtplanare Benzolringe, die sowohl sessel- als auch wannenförmig deformiert sein können [54], und durch von der Norm abweichende Bindungslängen und -winkel aus.
Sehr große Aufmerksamkeit wird im Moment auch den viellagigen (multilayered) Cyclophanen wegen der elektronischen Wechselwirkungen über ungewöhnlich große Entfernungen auf der Suche nach elektrisch leitenden organischen Verbindungen [55] entgegengebracht. Mit ihren komplexierungsfähigen Innen- und Außenflächen sind sie als neuartige Komplexliganden in der metallorganischen Chemie von Interesse. Das 1949 von Brown und Farthing [56] bei der Pyrolyse von p-Xylol gefundene [2.2]Paracyclophan konnte kurz darauf von Cram und Steinberg [57] gezielt hergestellt werden. Einen Meilen-

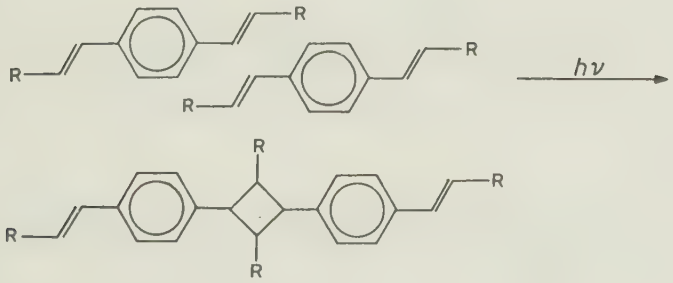
stein setzte V. Boekelheide et al. [58] dem 1979 die Darstellung des sechsfach verbrückten $[2_6](1,2,3,4,5,6)$-Cyclophans (Superphan) gelang. Seither sind verschiedene Darstellungsmethoden für Cyclophane beschrieben worden, die in einigen Reviewartikeln [53,59,60] zusammengefaßt sind. Besondere Bedeutung werden Methoden beigemessen, bei denen mehrere Brücken gleichzeitig geschlossen werden [60]. Zu dieser Kategorie gehört die von J. Juriew und H. Meier [23] gefundene Photodimerisierung des 1,3,5-Tristyrylbenzol, das zu einem neuartigen Cyclophantyp führt, bei dem an Stelle von normalen Brücken selbst wieder Ringe sind.

Besonderes Interesse gilt photochemischen Prozessen der Zimtsäure und ihrer Derivate, sowohl in flüssiger Phase als auch im Festkörper [61]. Diese Substanzen können aufgrund ihrer Kristallstrukturen (α, β und γ - Packungstyp), aber auch aufgrund ihres photochemischen Verhaltens in drei Klassen eingeteilt werden. Die Struktur des Monomerenkristalls entscheidet, ob eine Reaktion stattfindet oder nicht, und bestimmt die Stereochemie des Reaktionsproduktes. Im ersten Fall erhält man die α-Truxillsäure, im zweiten die β-Truxinsäure, während im γ-Fall die reaktiven Zentren im Kristall so weit voneinander entfernt sind, daß keine Photodimerisation eintritt.

Hasegawa und Nakanishi [7] untersuchten die Festkörperphotopolymerisation von Divinyl-Monomeren und fanden in den meisten Fällen Polymere mit Cyclobutan-Verknüpfungen (Abb. 4.1). Diese Reaktionen laufen teilweise unter

Gitterkontrolle ab, es wurde dafür die Bezeichnung "topochemisch" eingeführt.

Abb. 4.1



Bei geeigneter Versuchsführung sollte die Reaktion auf der Stufe des Dimeren angehalten werden können [62] und zu einem zweifach verbrückten Cyclophan führen.

4.2 Versuchsbedingungen

Die Belichtungen wurden mit einer Hanovia-450W-Quecksilber-Mitteldrucklampe durchgeführt. Bei Lösungen wurde entweder in einer 200 ml-Apparatur mit Stickstoffanschluß oder bei stark verdünnten Lösungen (siehe Kap. 5) in einem 2l-Erlenmeyerkolben kräftig gerührt. Die Festkörperbelichtungen fanden im Kühlraum bei -10°C statt. Um unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen, wurden drei verschiedene Kantenfilter verwendet, die unterhalb einer gewissen Wellenlänge (Reintransmissionsgrad $\Theta_\lambda = 0{,}1$) das energiereichere Licht herausfiltern:

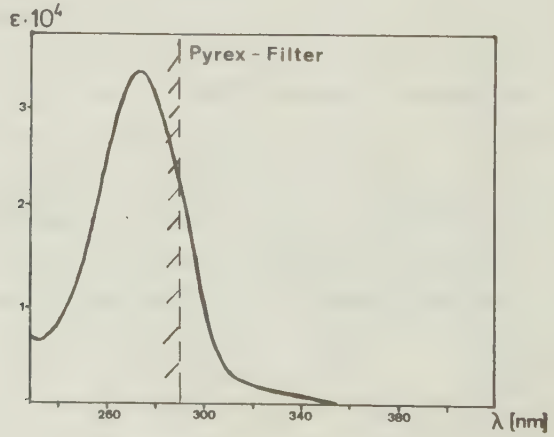
Filter [63]	θ_λ
Vycor	225 nm
Solidex	260 nm
Pyrex	290 nm

Als Lösungsmittel wurde Acetonitril und wasserfreies Benzol verwendet, das in einigen Fällen durch die Methode "freeze and pump" sauerstofffrei gemacht werden mußte.

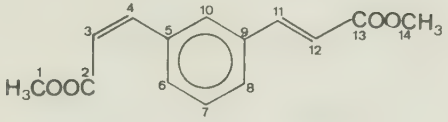
4.3 Belichtung des m-Phenylendiacrylsäuredimethylesters 9 in Lösung

Eine Lösung von 9 ($2 \cdot 10^{-2}$molar) in Acetonitril oder Benzol wird 5 h mit ungefiltertem Licht bestrahlt. Dann wird das Produkt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch aufgetrennt. Neben einem 1:1-Gemisch (15%) der trans,trans-Form 9 und der trans,cis-Form 9a findet man einen Hauptanteil an Verharzungsprodukten (85%).

Abb. 4.2 UV-Spektrum von 9



Die trans,cis-Verbindung 9a wurde durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.



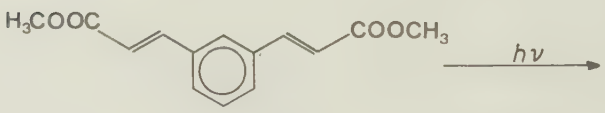
9a

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 9a zeigt die AB-Systeme der olefinischen Protonen bei δ = 7.67 (1H, 11-H, 16Hz), 6.42 (1H, 11-H, 16Hz), 6.93 (1H, 4-H, 12,5Hz) und 5.98 (1H, 4-H, 12,5Hz). Die Methylgruppen erscheinen bei 3.79 (s, 3H, 14-H) und 3.69 (s, 3H, 1-H). Die aromatischen Protonen bilden ein Multiplett zwischen 7.28 und 7.53.

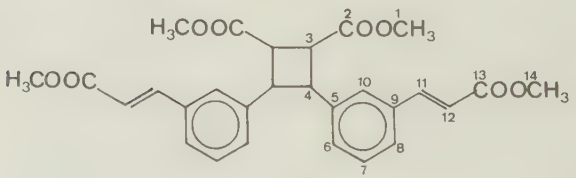
Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man die Carbonyl-Kohlenstoffe mit einer chemischen Verschiebung von δ = 167.2/167.1 (C-2,13) bei tiefstem Feld, während die Methylkohlenstoffe mit δ = 51.4/51.7 (C-1,14) bei höchstem Feld liegen. Die olefinischen C-Atome der trans-Doppelbindung absorbieren bei 144.4 (C-11) und 118.3 (C-12), die der cis-Seite bei 142.5 (C-4) und 120.3 (C-3). Von den aromatischen Kohlenstoffen erkennt man die quartären bei 135.1 (C-9) und 131.4 (C-5), die H-tragenden bei 131.0 (C-10), 128.5/128.4/127.6 (C-6,7,8).

4.4 Festkörperbelichtung von 9

Durch langsames Eindampfen einer konzentrierten Lösung von 9 auf einer Glasplatte wurde eine möglichst dünne Schicht in kristalliner Form gewonnen. Nach vierstündigem Bestrahlen mit Pyrex-gefiltertem Licht im Kühlraum bei -10°C wurde das Reaktionsgut gelöst und säulenchromatographisch aufgetrennt. Der Umsatz betrug 33%, Verbindung 9 wurde zu zwei Dritteln in reiner Form zurückgewonnen, weil die Eindringtiefe des Lichts durch die Absorption in den obersten Kristallschichten begrenzt ist. Als Produkt erhält man das Photodimere 10 des Esters 9



9

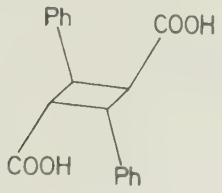


10

Im ^{1}H-NMR-Spektrum fällt im Vergleich zu 9 die Erniedrigung der Symmetrie und das Erscheinen der AA'BB'-Systeme der Cyclobutanprotonen bei δ = 3.82 (2H,4-H) und 4.39 (2H,3-H) auf. Das Aufspaltungsmuster konnte durch

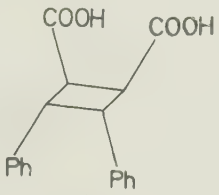
Truxill- und Truxinsäuren aus der Literatur [64] geklärt werden.

Abb. 4.3 Mögliche Dimere der trans-Zimtsäure



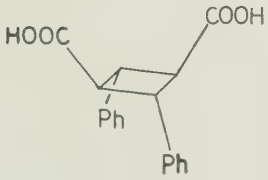
2a

α-Truxillsäure



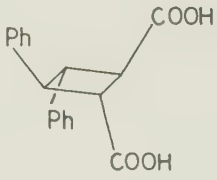
2b

β-Truxinsäure



2c

ε-Truxillsäure



2d

δ-Truxinsäure

Grundsätzlich sind vier Isomere **10a** -**d** möglich, da bei der ($2\pi+2\pi$)-Cycloaddition die trans-Konfiguration der Substituenten an der Doppelbindung auch im Cyclobutanring erhalten bleibt. Die β- und die δ-Truxinsäure sind Produkte einer Kopf-Kopf-Addition, die Truxillsäuren resultieren aus Kopf-Schwanz-Additionen. Der Vergleich des gemessenen Spektrums mit der Simulation ergab eindeutig das Substitutionsmuster der β-Form (Abb. 4.4). Dieser Sachverhalt wird durch eine Röntgenstrukturanalyse der Ausgangsverbindung von Nakanishi und Sasada [65] erhärtet und unterstreicht die topochemische Kontrolle dieser Reaktion. Aus diesen Untersuchungen geht auch die Konformation der Zimtsäuremethylesterreste

am Cyclobutanring (Abb. 4.5) hervor, was bei späteren Betrachtungen von Wichtigkeit ist.

Abb.4.4 Aufspaltungsmuster der Cyclobutanprotonen

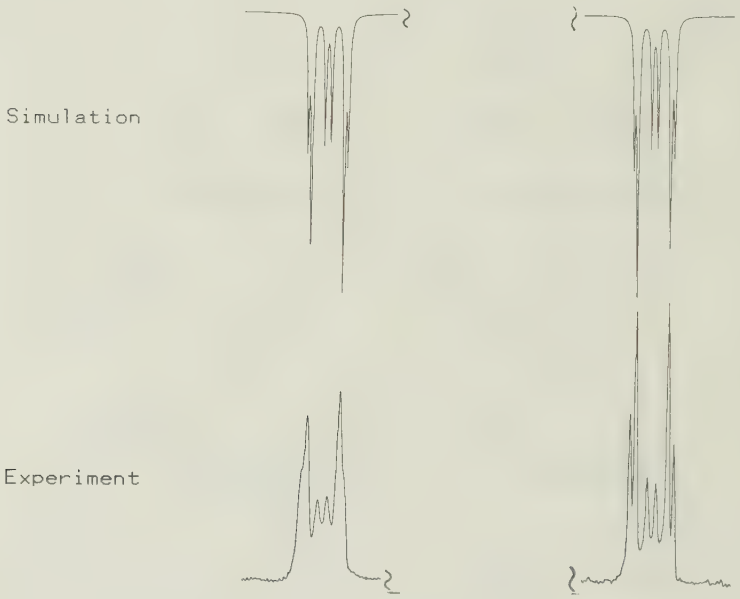
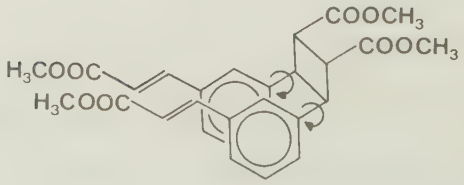


Abb. 4.5 Räumliche Anordnung am Vierring



10

Um die Einfachbindungen ist nur noch eine eingeschränkte Rotation möglich, die Energiebarriere wird jedoch bei Raumtemperatur in Lösung überwunden.

Desweiteren zeigt das Protonenresonanzspektrum die Signale der Methylgruppen bei δ = 3.72 und 3.74 (s,12H,1-H,14-H) und die olefinischen Wasserstoffe als AB-System bei δ = 6.19 (2H,11-H, ^3J = 16Hz) und 7.48 (2H,12-H, ^3J = 16Hz) eindeutig in der trans-Konfiguration. Das Singulett bei δ = 7.01 mit einer Integration von 2H wird dem Proton 10-H zugeordnet, das Signal bei δ = 7.04 (2H) gehört zu 7-H. Die Zuordnung der beiden Signale bei δ = 6.89 (2H,6-H) und 7.11 (2H,8-H) wurden wieder im Vergleich mit dem Spektrum der Ausgangsverbindung getroffen.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheinen folgende Signale: δ = 43.0/44.6 (C-3,4) Cyclobutan-Kohlenstoff, 51.6 (C-14) Methyl-C-Atom der Estergruppierung an der Doppelbindung, 52.2 (C-1) am Cyclobutanring, 118.0 (C-12) olefinisches C-Atom, 126.3 (C-10), 127.4 (C-6), 128.7 (C-7) und 129.6 (C-8) aromatische, H-tragende Kohlenstoffatome, 134.3 (C-9), 138.9 (C-5) aromatische, quartäre C-Atome, 144.4 (C-11) olefinisches C-Atom und δ = 167.2 (C-13) und 172.5 (C-2) Carbonylkohlenstoffe.

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak mit sehr schwacher Intensität bei m/z = 492 (0,3%). Weitere charakteristische Fragmente liegen bei 461 (4%, $M-OCH_3]^+$) und 429 (3%). Die restlichen Signale entsprechen dem Monomerenspektrum, erwähnt seien davon nur die Peaks bei m/z = 246 (81%, Monomerenmasse) und 231 (100% Basispeak,

Monomerenmasse-CH_3).

Das IR-Spektrum hat ebenfalls sehr große Ähnlichkeit mit dem des Monomeren 2. Auffallend ist jedoch eine starke Absorption bei 2940 cm^{-1}, die den C-H-Valenzschwingungen am Cyclobutanring zuzuordnen ist.

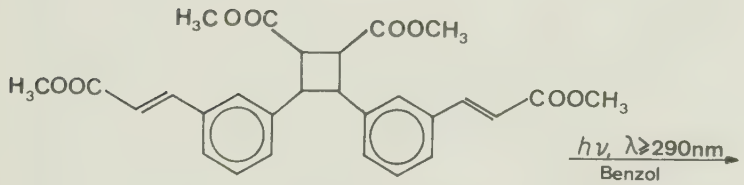
Sonstige Schwingungen (vgl. Verbindung 2):

3000 cm^{-1}	aromatische C-H-Valenzschwingung
2840 cm^{-1}	Methyl-C-H-Valenzschwingung
1720 cm^{-1}	C = O -Valenzschwingung
1630 cm^{-1}	C = O -Valenzschwingung
1270 cm^{-1}	C-O-Schwingung
980 cm^{-1}	C-H-Deformationsschwingungen der Doppelbindung
800 cm^{-1}	"out of plane"-Schwingung für die Substitution am Aromaten mit drei benachbarten H-Atomen

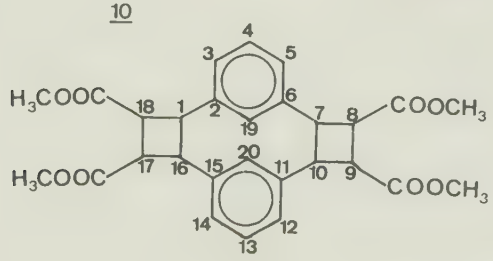
4.5 Belichtung des Photodimeren 10 in Lösung

Eine entgaste Lösung von 10 ($4 \cdot 10^{-4}$ mol) in Benzol wurde 1,5 h durch ein Pyrex-Kantenfilter belichtet. Die große Verdünnung sollte intermolekulare Reaktionen zurückdrängen. Nach dem Einrotieren der Lösung und der säulenchromatographischen Auftrennung des Gemisches wurden 3 Fraktionen gefunden:

1. Fraktion: Monomer 9 (15%)
2. Fraktion: Dimer 10 (11%)
3. Fraktion: Pentacyclo-14.2.1^{2,6}.1^{11,15}.0^{1,16}.0^{7,10} eicosa-(2,4,6$^{(19)}$,11,13,15$^{(20)}$)hexaen-8,9,17,18-tetracarbonsäuretetramethylester 11 a – c (69%)



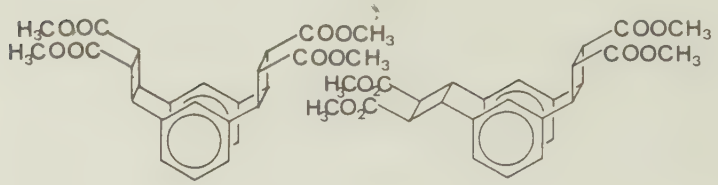
10



11

Ausbeute: 69%

Die Verbindung **11** liegt in drei Stereoisomeren vor:

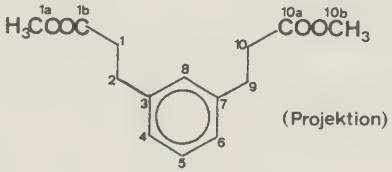


11a **11b**

11c

Bei statistischer Verteilung sollte das Verhältnis der drei Isomeren a : b : c = 25 : 50 : 25 sein; wegen der sterischen Hinderung würde man einen geringeren Anteil an Isomer **11a** und mehr **11c** erwarten. Mit einem Anteil von fast zwei Dritteln überwiegt **11b** deutlich. Die sterisch ungünstigste Form **a** wird immerhin noch zu 20% gebildet. Nur 16% liegen als Isomer **11c** vor. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Isomer **11a** nach 14 Tagen in Lösung bei Raumtemperatur und Tageslicht zu einem großen Teil durch Umklappen der zentralen Ringe in Isomer **11c** übergeht. Die gefundene Isomerenverteilung beträgt dann 8% : 64% : 28% (Integration des ^{1}H-NMR-Spektrums). Isomer **11b** liegt in konstanter Konzentration vor, da ein Umklappen wieder zum unsymmetrischen Isomer **11b** führt. Im Falle des aus dem 1,3-Distyrylbenzol **22** gewonnenen Cyclophan-Isomerengesmisches ist eine derartige Isomerisierung nicht gefunden worden [66,43].

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Absorptionen der Isomeren **11a** - **c** konnten eindeutig aus den Mischspektren entnommen werden, da durch die Umwandlung von **11a** in **11c** anhand der Zu- und Abnahme der Signalintensität mit den intensitätsinvarianten Signalen von **11b** eine Zuordnung ohne Schwierigkeiten möglich wurde.

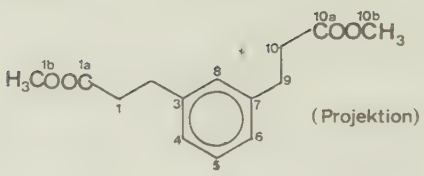


11a

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **11a** ergibt wegen der hohen Symmetrie des Moleküls nur wenige Signale. Die Methylprotonen absorbieren bei δ = 3.77 (s,12H,1b-H und 10b-H), die Cyclobutanprotonen findet man als AA'BB'-System bei 4.03 (AA',4H,1-H und 10-H) und 4.40 (BB',4H,2-H und 9-H).

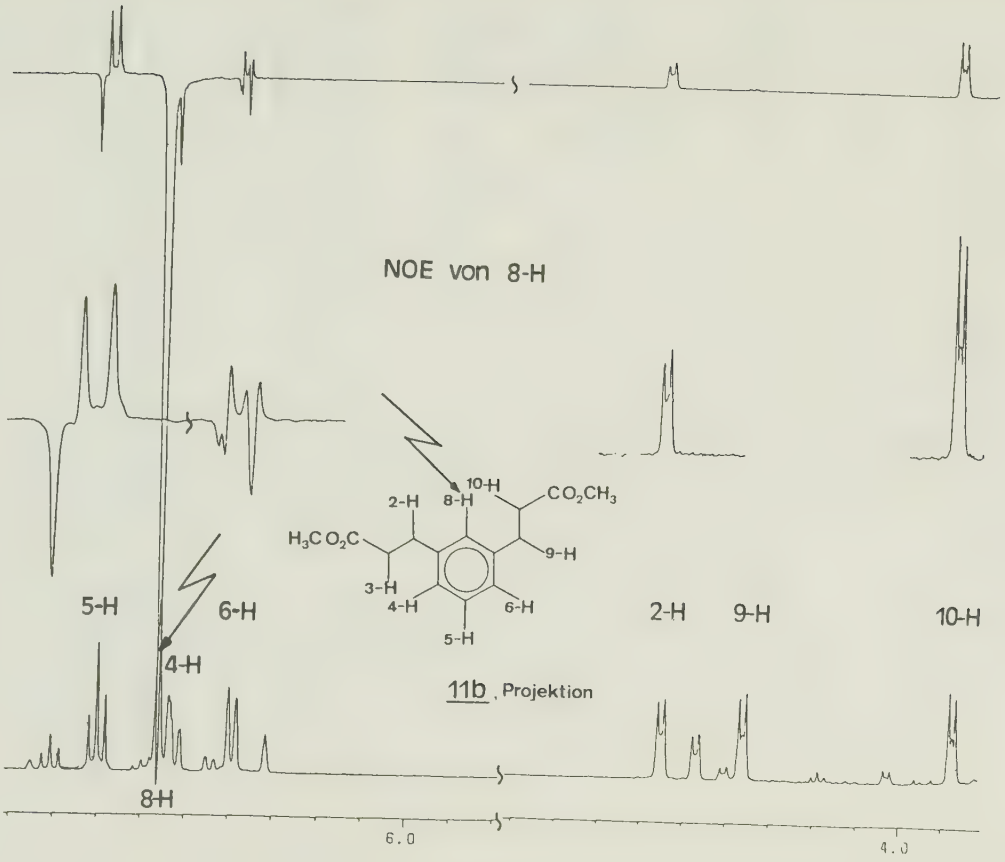
Der Aromatenbereich ergibt folgende Zuordnung:

δ = 6.60 (2H,5-H), 6.86 (2H,8-H) und 6.44 (4H,4-H,6-H) als AB_2C-System. Die Protonen 1-H und 10-H zeigen einen intensiven NOE-Effekt auf 8-H, während der Effekt von 2-H und 9-H auf 4-H und 6-H deutlich schwächer ist.

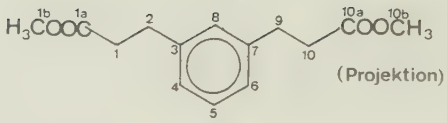


11b

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **11b** weist wegen der niedrigeren Symmetrie mehr Signale auf als das von **11a**. Die Estermethylgruppen absorbieren bei δ = 3.75 (s,6H,16-H) und 3.79 (s,6H,10b-H). Einen großen "Sechsring"-NOE-Effekt findet man zwischen dem Singulett der aromatischen Protonen 8-H bei δ = 6.56 und den Cyclobutanprotonen 10-H bei 3.87 (Abb.4.6, siehe nächste Seite), die mit 9-H bei 4.36 (2H) ein AA´BB´-System bilden. Einen weiteren großen NOE-Effekt findet man zwischen dem Signal von 4-H bei 6.55 (2H) und 1-H bei 3.75 (2H), das mit 2-H bei 4.55 (2H) ebenso ein AA´BB´-System bildet. Von 8-H nach 2-H erkennt man einen kleineren NOE-Effekt, ebenso von 9-H nach 6-H, das bei 6.39 (2H) erscheint. 5-H absorbiert als Triplett bei δ = 6.70 (2H).



11b, Projektion



11c

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **11c** erkennt man dieselbe hohe Symmetrie wie bei **11a**. Die Estermethylprotonen absorbieren als Singulett bei δ = 3.76 mit einer Integration von 12H. 1-H und 10-H fallen bei δ = 3.71 (4H) zusammen, sie bilden mit 2-H und 9-H bei 4.47 (4H) ein AA´BB´-System. Die aromatischen Wasserstoffkerne findet man bei δ = 6.31 (s,2H,8-H), 6.52 (4H,4-H und 6-H) und 6.81 (2H,5-H). 1-H und 10-H zeigen im Gegensatz zu **11a** hier den größeren NOE-Effekt zu 4-H und 6-H als 2-H und 9-H mit 8-H.

Im Vergleich der 3 Isomeren ist der Tieffeldshift des aromatischen Wasserstoffkernes 8-H von **11c** (6.31) über **11b** (6.56) nach **11a** (6.36) mit wachsender sterischer Hinderung am auffälligsten.

Die ^{13}C-NMR-Daten von **11a** - **c** konnten ebenfalls aus den Mischspektren ermittelt werden. Wertvolle Hinweise wurden aus der Spinecho-Messung entnommen. Die genauen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1 ^{13}C-NMR-Daten von **11a - c**

C_r-Atome	**11a**	**11b**	**11c**
Vierringe			
C-1,10		40.5	
	41.0	40.8	40.3
C-2,9		48.0	
	48.6	48.7	48.0
Methyl-Kohlenstoffe			
C-1b, 10b	52.2	52.2	52.2
Carbonylgruppe			
C-1a,10a		172.9	
	173.0	173.0	172.8
quartär			
C-3,7		136.6	
	136.3	136.5	136.8
aromatisch			
C-4,6		123.1	
	127.2	126.8	122.5
C-5	128.9*	129.0	126.8
C-8	128.6*	131.7	134.9

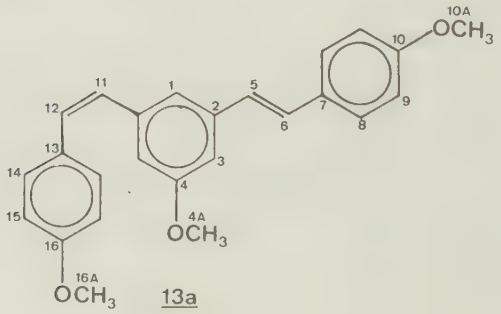
(* die Werte sind austauschbar)

Das Massenspektrum von **11** hat einen sehr intensitätsschwachen Molekülpeak M^+ bei m/z = 492 mit 2%. Wesentlich intensiver erscheint bei 461 (27%) in Analogie zum Photodimeren **10** der $M-OCH_3^{\rceil+}$-Peak.
Weitere Fragmente liegen bei m/z = 460 (17%, $M-CH_4O^{\rceil+\cdot}$), 432 (9%), 428 (10%) und 348 (2%). Der Basispeak liegt bei 246 (Monomerenmasse). Die weitere Fragmentierung entspricht der des Monomeren **9**.

Im Infrarotspektrum fällt auf, daß die C-H-Valenzschwingungen bei 2940 und 2920 cm^{-1} der gesättigten Vierringe sehr intensiv, die Absorption bei 3000 cm^{-1} (aromatische C-H-Valenzschwingung) jedoch nur noch als Schulter vorliegt. Die für die trans-Doppelbindung von 2 charakteristische Bande bei 980 cm^{-1} ist vollständig verschwunden. Die C-H-Valenzschwingung der Estermethylgruppe findet man bei 2830 cm^{-1}, die C = O - Streckschwingung bei 1725 cm^{-1}.
Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

4.6 Belichtung von 3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol 13 in konzentrierter Lösung

Eine sauerstofffreie $5 \cdot 10^{-3}$M Lösung von 13 wurde 1h unter Stickstoff durch einen Pyrex-Kantenfilter belichtet. Nach dem Einrotieren der Lösung und Chromatographie des Gemisches über eine Aluminiumoxidsäule wurden 2 Fraktionen isoliert:
Fraktion 1: 13/13a (E,Z-Form) (27%) im Verhältnis 1 : 1



13a

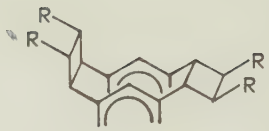
Das trans,cis-Isomere **13a** wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Zuordnung konnte folgendermaßen getroffen werden: δ = 3.70 (s,3H,16A-H), 3.77 (s,3H,10A-H) und 3.81 (s,3H,4A-H). Für die olefinischen Protonen findet man zwei AB-Systeme, die sich durch die ^{3}J-Kopplung von 16 Hz bzw. 12 Hz eindeutig der trans- bzw. cis-Doppelbindung zuordnen lassen: δ = 6.48 (1H,11-H), 6.55 (1H,12-H), 6.84 (1H,5-H) und 6.93 (1H,6-H).

Die aromatischen Protonen des zentralen Ringes erkennt man an drei Singuletts bei δ = 6.71 (s,1H,3-H), 6.92 (s,1H,17-H) und 7.01 (s,1H,1-H). Die aromatischen Protonen der äußeren Benzolringe bilden jeweils ein AA'BB'-System: δ = 6.78 (2H,15-H), 6.88 (2H,9-H), 7.23 (2H,14-H) und 7.40 (2H,8-H).

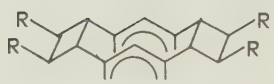
Fraktion 2 (50%): Gemisch aus isomeren Dimerisationsprodukten.

Die Dimerisierung des substituierten 1,3-Distyrylbenzols **13** wurde anhand des ED-Massenspektrums nachgewiesen, das den Massenpeak bei m/z = 744 aufweist. Eine zusätzliche Bestätigung war das Verschwinden der "Styrylbande" (C-H-"out of plane"-Schwingung an der Doppelbindung) bei 960 cm^{-1} im Infrarotspektrum. Es gibt fünf stereochemische Möglichkeiten für die entstandenen Cyclophane:

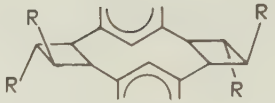
25a



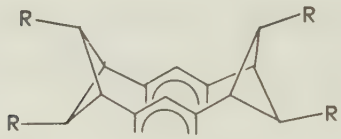
25b



25c



25d



25e

Die "diagonal" verbrückten Vierringe des Isomeren **25e** könnte man an einem ABC_2-Spinsystem der Cyclobutanprotonen erkennen. Das Aufspaltungsmuster des ^{1}H-NMR-Spektrums deutet jedoch auf "laterale" Verknüpfung hin, wie man an den AA´BB´-Systemen im Bereich um 4.4 ppm klar erkennt. Obwohl das [3.3] Metacyclophan sterisch am günstigsten wäre, werden nur [2.2] Metacyclophane gefunden, was einer Kopf-Kopf-Addition entspricht. Dieser Sachverhalt läßt sich mit einer Excimerenbildung eines Moleküls im ersten angeregten Singulettzustand mit einem Grundzustandsmolekül erklären, wobei die konjugierten Systeme **13*** und **13** möglichst große Orbitalüberlappung haben müssen. Man erhält damit die Isomeren **25a** - **c**,

deren Benzolkerne in syn-Stellung zueinander stehen, eine anti-Stellung wie in **25d** wird ausgeschlossen. Dies entspricht den bisher bekannten Fällen [66], bei denen nur die Kopf-Kopf-Addukte mit übereinanderliegenden Benzolringen gefunden wurden.
Auf eine Trennung der Isomeren wurde verzichtet.

Die Belichtung von 2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol **14** in konzentrierter Lösung verläuft analog. Die Cyclophanbildung läßt sich mit FD-Massenspektroskopie (m/z = 744) nachweisen. Das Infrarotspektrum des isolierten Rohproduktes (93%) weist keine "Styrylbande" bei 960 cm^{-1} mehr auf, jedoch läßt es im Bereich der C-H-Valenzschwingung der gesättigten Vierringe bei 2920 - 2940 cm^{-1} zwei neue Banden im Vergleich zu **14** erkennen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man im Bereich der Vierringsignale mehrere AA'BB'-Systeme, was die Bildung von drei isomeren [2.2]Metacyclophanen (vgl. **25 a - c**) nahelegt.

5. Oxidative Photocyclisierungen

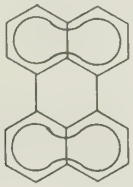
(Belichtungen mit Jod in verdünnten Lösungen)

5.1 Polykondensierte Aromaten

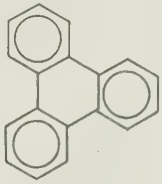
Das Sechseck ist eine grundlegende geometrische Gestalt in der Natur. Beispiele dafür sind die Bienenwaben und die Tatsache, daß jede Kugel in der Ebene immer wieder von sechs Kugeln umgeben sein kann. Letzteres Beispiel findet man auch in der Kristallchemie in Form der hexagonal dichtesten Kugelpackung oder den Schichten des Graphits [67] wieder. Eine ganz wichtige Substanzklasse in der organischen Chemie sind die auf Sechsecken basierenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die man sogar im interstellaren Raum entdeckt hat [68]. Viele dieser Verbindungen haben cancerogene Wirkung [69], sie entstehen z.B. beim Verbrennen von Holz, Kohle oder Erdöl und beim Grillen von Fleisch durch unvollständige Oxidation. Andererseits verwendet man zahlreiche polycyclische Aromaten als Zwischenprodukte für synthetische Zwecke, als organische Halbleiter und Photokonduktoren, als fluoreszierende und phosphoreszierende Agenzien, als antistatische Additive für Kunststoffe und als Modelle für theoretische Betrachtungen [70]. J. R. Dias [71] stellte ein "Periodensystem" für Sechsringkohlenwasserstoffe auf, das auf rein graphentheoretischen Prinzipien beruht. Eine wichtige Rolle spielen dabei die inneren Kohlenstoffe, die zu drei

verschiedenen Sechsringen gehören, und die Länge der Außenlinie, die in direkter Beziehung zur Anzahl der Wasserstoffe steht. Falls sich die π-Elektronensysteme von höherkondensierten Aromaten in kleinere Einheiten (Untergraphen) aufteilen lassen (Abb. 5.1), so kann man daraus eine besondere Stabilität des Systems ableiten.

Abb. 5.1



Perylen



Triphenylen

Im Perylen findet man zwei theoretische Naphthalinsysteme die durch formale Einfachbindungen verbunden sind, analog schließt man beim Triphenylen auf drei separate Benzolsysteme. Grundsätzlich wurden diese Ideen von Clar und Zander schon 1958 [72] in ihrer "Inseltheorie" formuliert. Die Graphentheorie erlaubt (als rein mathematisches Modell) auch die Rückführung von diradikalischen Systemen wie Triangulen (Abb. 5.2) auf das Trimethylenmethandiradikal ohne komplizierte Berechnungen nach dem HMO-Modell [73].

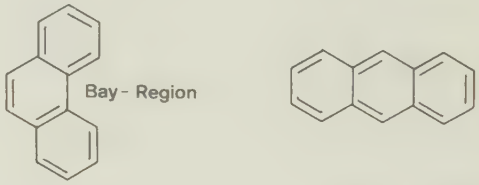
Abb. 5.2

Triangulen

Trimethylenmethan

Die linear und angular anellierten Benzolsysteme werden anhand der äußeren Kantenlänge in eine Klasse eingeordnet. Sie haben die größte durchschnittliche π-Elektronendichte und daraus resultierend die größte Reaktivität für elektrophile Substitution und Oxidation, wobei Verbindungen mit einer Bay-Region wie das Phenanthren (Abb. 5.3) stabiler sind als linear anellierte wie Anthracen.

Abb. 5.3



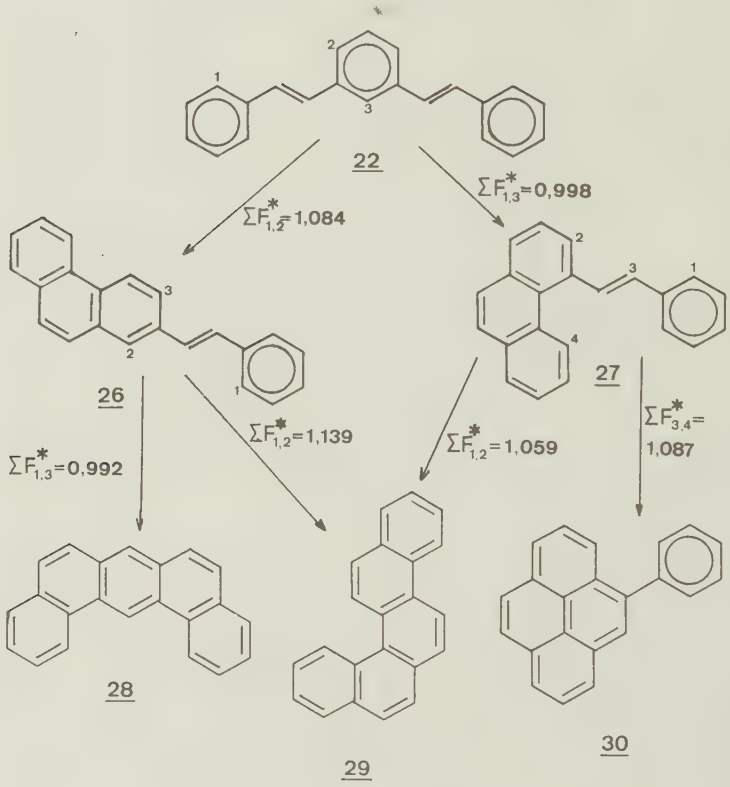
Für die Darstellung polycyclischer Aromaten bietet sich die Photocyclisierung von Arylolefinen mit anschließender Dehydrierung als einen einfachen Syntheseweg an. Mehrere Faktoren sind dafür maßgebend: Arylolefine sind durch eine Vielzahl von synthetischen Methoden in einfacher Weise zugänglich, sie bieten eine große Variationsbreite in Bezug auf Substituenten und anellierte Aromaten, die Absorptionen dieser Verbindungen liegen im Emissionsbereich einfach erhältlicher Lampen (UV-B) und die Regioselektivität, mit der die Reaktionen ablaufen. Einschränkungen bestehen bei einigen Substituenten wie der Nitro-, der Amino- und der Acetylgruppe, wo bis auf wenige Ausnahmen [74,18] keine Cyclisierung stattfindet. Der Grund dafür liegt in dem $^1n,\pi^*$-angeregten S_1-Zustand. Dadurch kommt es durch "internal conversion" zum schnellen Übergang zwischen

dem $^1\pi,\pi^*$- und dem $^1n,\pi^*$-Zustand. Das daraus resultierende $^1n,\pi^*$-angeregte Molekül zerfällt durch 'intersystem crossing' zum T_1-Zustand und anschließend zum Grundzustand.

Die Regioselektivität ist bis heute Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen. Dietz und Scholz [75] konnten anhand von HMO-Berechnungen zeigen, daß Cyclisierungen an den Stellen mit den höchsten Indices der freien Valenz F_r^* und der niedrigsten 1,6-Lokalisierungsenergie im ersten angeregten Zustand $L_{r,s}^*$ bevorzugt stattfinden. Die freie Valenz F_r ist gleich $\sqrt{3}$ - P, wobei P die Bindungsordnung darstellt und die Lokalisierungsenergie $L_{r,s}^*$ ist die π-Elektronenenergie im ersten angeregten Zustand abzüglich der π-Elektronenenergie des Dihydro-Zwischenproduktes im Grundzustand.

Untersuchungen der Photocyclisierung von 1,3-Distyrylbenzol **22** ergaben verschiedene Ergebnisse. Dietz und Scholz [75] isolierten als einziges Produkt das Benzo[c]chrysen **29**, was über den Weg **22**→**26**→**29** mit ihren HMO-Berechnungen im Einklang stand. Laarhoven et al. [76,80] fanden zusätzlich das 4-Phenylpyren **30** und schlossen daraus, daß auch das 4-Styrylphenanthren **27** als Zwischenprodukt gebildet wird. Morgan und Orchin [79] konnten bei ihren Untersuchungen die Bildung von **27** ausschließen, bekamen aber das Dibenz[a,j]anthracen **28** in 1%iger Ausbeute (99% **29**). Man kann daraus schließen, daß die Reaktionsbedingungen (Filter, Oxidationsmittel) wohl zusätzlich eine wichtige Rolle spielen. So wurde bei den neuesten Untersuchungen [43] ein Produkt-

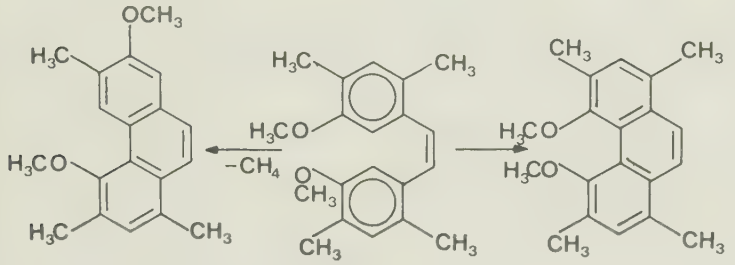
Abb.5.4: Photocyclisierung von 1,3-Distyrylbenzol 22



verhältnis für 28 : 29 von 1 : 9 gefunden. Von Substituenten sind sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse auf das Cyclisierungsverhalten einer Verbindung zu erwarten. Viele davon werden in dem Übersichtsartikel von Mallory und Mallory [18] beschrieben. So erwarteten Newman und Chung [81], bei der Photolyse von 5,5'-Dimethoxy-2,2',4,4'-tetramethylstilben 31 (Abb.5.5) in guten Ausbeuten 4,5-Dimethoxy-1,3,6,8-tetramethyl-

phenanthren **32** zu erhalten. Das System eliminierte jedoch bevorzugt Methan und ergab 4,7-Dimethoxy-1,3,5-trimethylphenanthren **33**.

Abb. 5.5

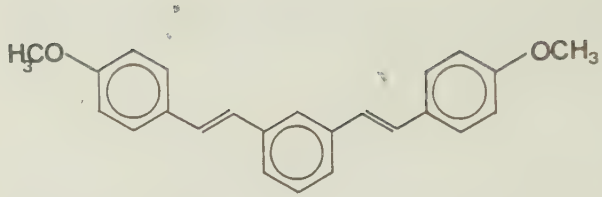


33 (16%) **31** **32** (4%)

In der Literatur werden weitere Fälle beschrieben, in denen verschiedene Gruppen abgespalten werden [24c),18)], um die günstige Cyclisierungsrichtung zu ermöglichen.

5.2 Photolyse von 1,3-Di-(p-methoxystyryl)benzol **12**

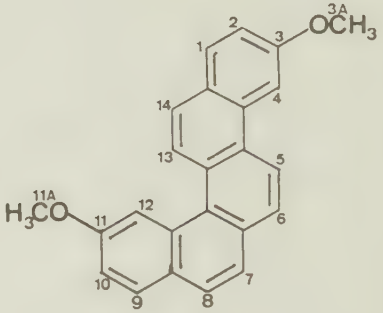
Eine $2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **12** in wasserfreiem Benzol in Gegenwart der doppeltäquivalenten Menge Jod wurde 9h mit Vycor-gefiltertem UV-Licht (siehe Kap. 4.2) bestrahlt. Überschüssiges Jod konnte nach dem Einrotieren der Lösung über eine kurze Aluminiumoxidsäule (mobile Phase: $CHCl_3$) abgetrennt werden. Bei der säulenchromatographischen Auftrennung an Kieselgel (mobile Phase: $CHCl_3$: n-Hexan 3 : 1) wurde ein schwach ockergelbes Produkt erhalten, das spektroskopisch als 3,11-Dimethoxybenzo[c]chrysen **34** identifiziert wurde.



12

$h\nu, \lambda \geq 225\,nm$

Jod, Benzol



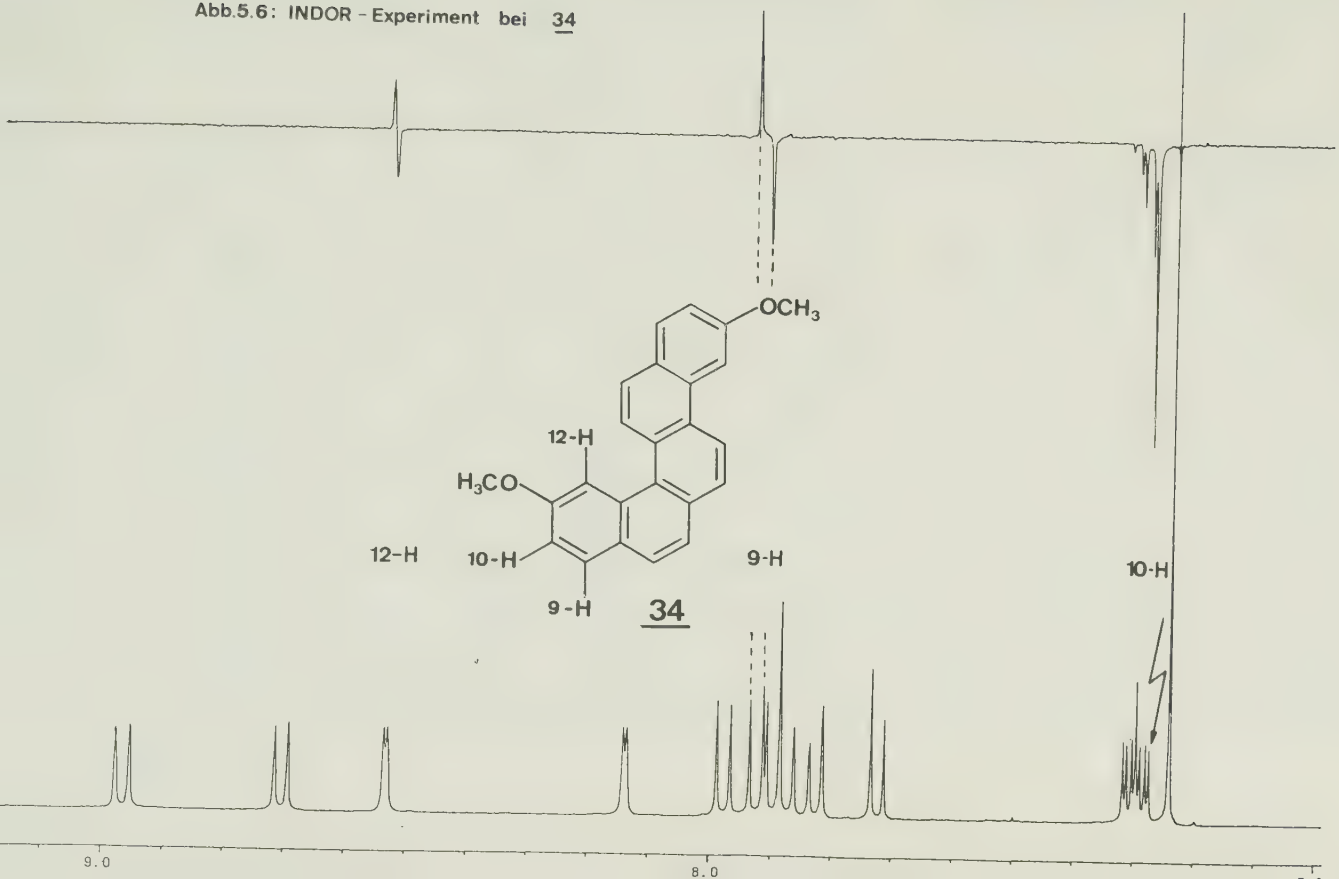
34

Ausbeute 49%

Die aromatischen Wasserstoffe absorbieren im ^{1}H-NMR-Spektrum im Bereich zwischen δ = 7.24 ($CHCl_3$) und 9.00. Einige Signale können unmittelbar zugeordnet werden: Der A-Teil eines AB-Systems bei δ = 8.96 gehört zu 13-H und liegt wegen der sterischen Hinderung bei tiefstem Feld. Denselben Tieffeldshift sollte auch das Singulett 12-H erhalten, er wird jedoch teilweise durch den +M-Effekt der Methoxygruppe aufgehoben, 12-H liegt deshalb bei δ = 8.53 und zeigt eine ^{4}J-Kopplung von 2 Hz nach 10-H. Zwei weitere Positionen sind sterisch gehindert, nämlich 5-H bei δ = 8.71 und 4-H bei 8.14 (^{4}J-Kopplung von 2 Hz nach 2-H).

Die restlichen aromatischen Absorptionen werden mit Hilfe von Doppelresonanz- und INDOR-Experimenten zugeordnet:

Abb.5.6: INDOR - Experiment bei 34



Durch Einstrahlen in 13-H entfällt die Kopplung auf 14-H, das nun als Singulett bei δ = 7.87 erscheint. 10-H findet man beim Einstrahlen in 12-H durch das Wegfallen der Fernkopplung, die chemische Verschiebung beträgt 7.28 und liegt direkt neben 2-H, das bei δ = 7.31 absorbiert und seine Fernkopplung nach 4-H behält. 2-H und 12-H können beim Doppelresonanzexperiment nur gemeinsam getroffen werden, dies ergibt eine Entkopplung bei 1-H (7.90) und 9-H (7.92), die dann durch ein INDOR-Experiment auf 10-H zugeordnet werden können (siehe Abb. 5.6). Man erkennt deutlich die Kopplung mit 9-H und die Fernkopplung mit 12-H.

Die übrigen drei Absorptionen im Aromatenbereich ordnet man durch ein weiteres INDOR-Experiment zu: Bei der Einstrahlung auf einen Übergang von 7-H (δ = 7.72) findet man 8-H bei δ = 7.82. Zusätzlich erkennt man einen NOE-Effekt beim benachbarten 6-H bei δ = 7.98. Die Signale der Methoxygruppen absorbieren bei δ = 4.00 und 4.06 (3A-H,11A-H) mit einer Integration von jeweils 3H.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die Signale der Methoxy-C-Atome bei δ = 55.5 und 55.6 (C-3A,11A). Vier aromatische Kohlenstoffe sind durch die Nachbarschaft zur Methoxygruppe hochfeldverschoben, es sind C-2,10,4,12 bei δ = 104.3/110.1/116.4 und 117.2. Man findet erwartungsgemäß noch acht H-tragende C-Atome bei δ =121.9/123.6/124.4/125.8/126.7/127.2/129.6 und 129.9 (C-1,5,6,7,8,9,13,14), für die acht quartären Kohlenstoffe C-4a,4a,6a,8a,12a,12b,12c und 14a erkennt man sechs Signale bei δ = 126.5/127.5/128.6/129.2 [d]/131.6 [d] und 132.0, wobei die

mit d) gekennzeichneten Signale von jeweils zwei isochronen C-Atomen herrühren. Die Absorptionen der quartären, methoxysubstituierten Kohlenstoffe liegen bei δ = 158.1 und 158.7 (C-3,11).

Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak bei m/z = 338 (100%, Basispeak). Die Abspaltung eines Methylradikals ergibt die Masse 323 (9%), die Abtrennung einer Methoxygruppe führt zu m/z = 307 (4%). Weitere Fragmente findet man bei m/z = 308 (11%), 295 (13%), 292 (12%), 280 (13%), 252 (15%) und 163 (16%). Bei m/z = 169 (12%) erscheint der M^{2+}-Peak, was die Isotopenpeaks unterstreichen.

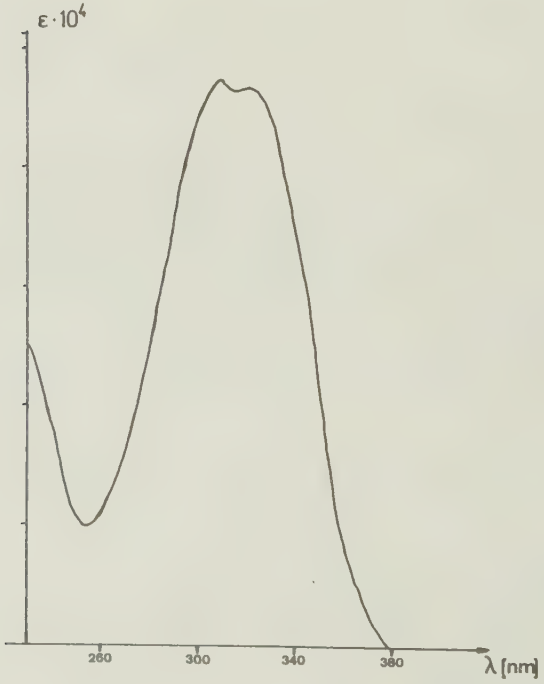
Die C-H-Valenzschwingungen liegen im Infrarotspektrum bei 3015, 3000 cm^{-1} (Aromaten). Zusätzlich findet man drei Banden zwischen 2940 - 2900 cm^{-1} und bei 2820 cm^{-1} für die Methoxygruppen. Bei 1610 cm^{-1} erkennt man die aromatische C = C-Ringschwingung und bei 1230 und 1200 cm^{-1} die C-O-Valenzschwingung, typisch für Aryl-Alkyl-Ether. Die beiden Banden bei 840 und 815 cm^{-1} werden von den C-H-'out of plane'-Schwingungen des aromatischen Systems verursacht.

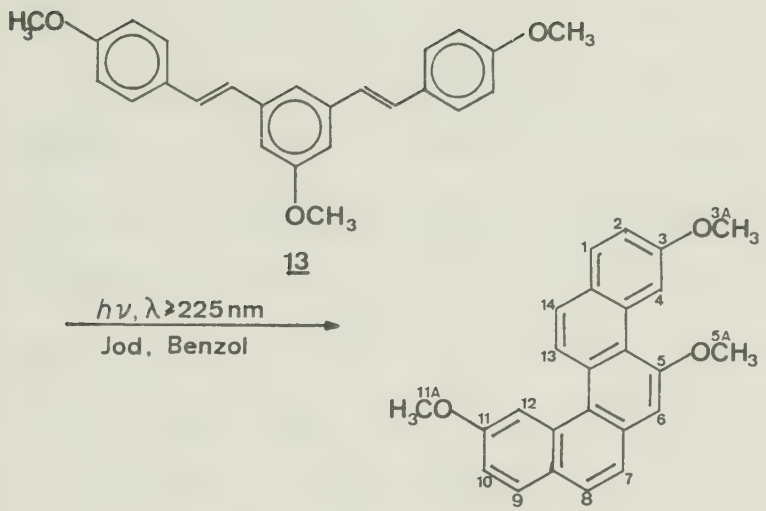
Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

5.3 Photolyse von 3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol 13

Es wurde eine ca. $2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von 13 und Jod ($2 \cdot 10^{-4}$ M) in wasserfreiem Benzol hergestellt und 4h durch Vycorglas belichtet. Als zusätzliches Oxidationsmittel diente der im Benzol gelöste Luftsauerstoff. Die Abtrennung von Jod erfolgte an einer Al_2O_3-Säule, die auch den Großteil der Verharzungsprodukte zurückhält. Das Rohprodukt ergibt nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan 42 mg (23% d. Th.) 3,5,11-Trimethoxybenzo[c]-chrysen 35.

UV-Spektrum von 13:





35

Ausbeute 23%

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheinen die Absorptionen der Methoxygruppen bei δ = 3.97/4.04 und 4.22 (3A,11A,5A-H). Die drei Signale bei δ = 9.22 (s,4-H), 8.89 (13-H) und 8.37 (s,12-H) sind aufgrund sterischer Verhältnisse und im Vergleich mit 34 eindeutig zuzuordnen. Das Doppelresonanzexperiment mit Einstrahlung auf 13-H entkoppelt 14-H bei δ = 7.85, die zusammen ein AB-System bilden, und zeigt eine Vergrößerung des Signals 12-H (NOE). Bei der Einstrahlung auf 4-H entfällt die Fernkopplung von 2 Hz auf 2-H bei δ = 7.30; der andere Hochfeldteil eines AB-Systems mit einer Fernkopplung von 2 Hz gehört dann zu 10-H (δ = 7.21). 6-H absorbiert als Singulett bei δ =

7.32 und das AB-System 7-H, 8-H findet man bei δ = 7.63 und 7.79. Die zu 2-H und 10-H gehörenden Kopplungspartner 1-H und 9-H liegen isochron bei δ = 7.88, angezeigt durch eine Integration von 2H.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die Methoxykohlenstoffe C-3A,5A und 11A bei δ = 55.4/55.6 und 55.8. Die C-Atome in ortho-Position zu den Methoxygruppen erhalten einen Hochfeldshift und absorbieren bei δ = 105.7/109.6/110.6/115.5 und 116.5 (C-2,4,6,10,12). Weitere H-tragende C-Atome liegen bei δ = 123.5/123.9/126.6/127.7/128.8 und 129.9 (C-1,7,8,9,13,14), die quartären Kohlenstoffe findet man bei δ = 121.8/122.3/127.4/127.6/131.5/131.6 und 132.1 (zweifache Intensität) für C-4a,4b,6a,8a,12a, 12b,12c und 14a. Die OCH_3-tragenden, quartären Kohlenstoffe absorbieren 157.1, 158.0 und 158.1 (C-3,5,11).

Im Massenspektrum ist der Molekülpeak bei m/z = 368 (100%) gleichzeitig der Basispeak. Fragmente erscheinen bei m/z = 325 (26%), 282 (13%), 239 (16%) und 184 (11%).

Das IR-Spektrum zeigt folgende typische Absorptionen:

2990 cm^{-1} aromatische C-H-Valenzschwingung

2820 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung der Methoxygruppe

1610 cm^{-1} und

1580 cm^{-1} aromatische C = C-Ringschwingungen

1230 cm^{-1} und

1210 cm^{-1} C-O-Valenzschwingungen der Aryl-Alkyl-Ether

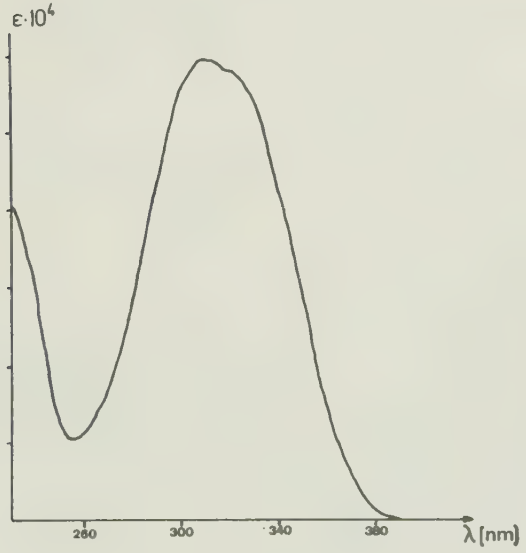
860 cm^{-1} sechs Banden der "out of plane"-Defor-

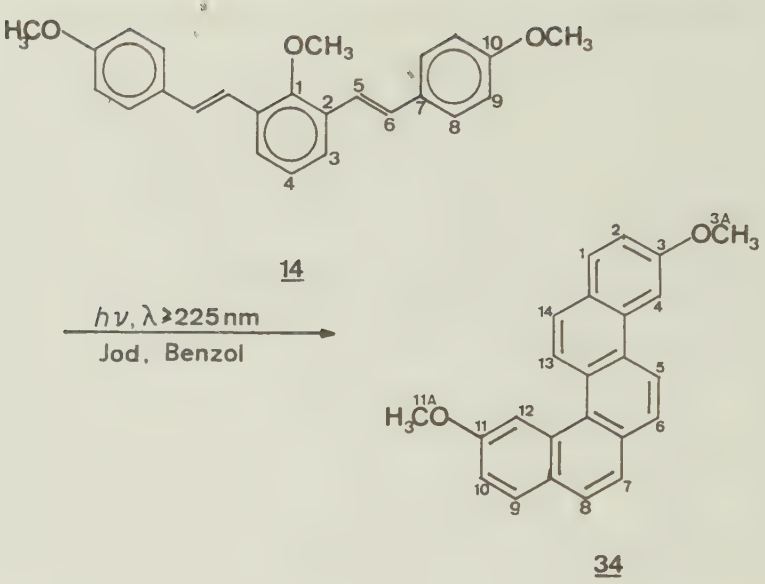
-800 cm^{-1} mationsschwingungen der aromatischen Wasserstoffe

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

5.4 Belichtung von 2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol **14**

Eine $3 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **14** wurde in wasserfreiem Benzol in Gegenwart von Jod ($3 \cdot 10^{-4}$ M) 6h mit Vycor-gefiltertem UV-Licht bestrahlt. Nach der Abtrennung von überschüssigem Jod und Verharzungsprodukten wurde das Rohgemisch aus Ethanol/Ether umkristallisiert, wobei man 61 mg (26%) 3,11-Dimethoxybenzo[c]chrysen **34** erhält.
UV-Spektrum von **14**:





14

34

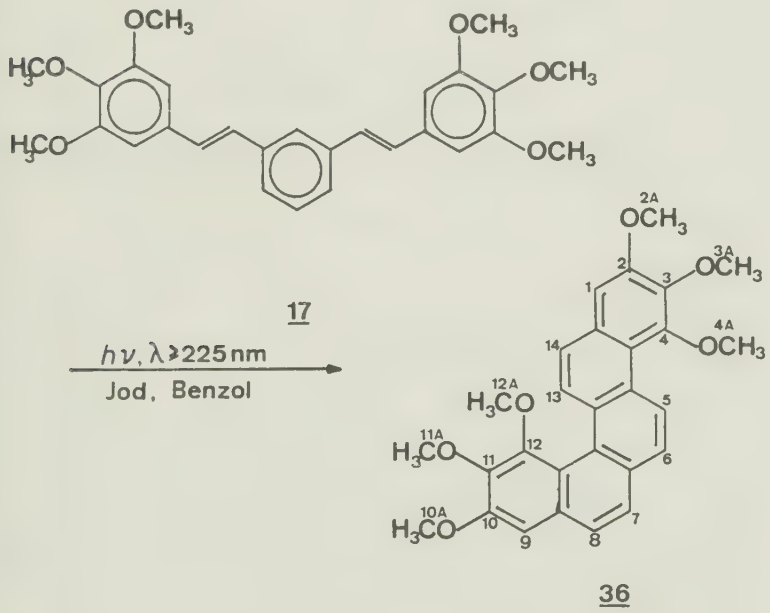
Ausbeute 26%

Die spektroskopische Charakterisierung wurde in Abschnitt 5.2 vorgenommen.

Die Cyclisierung zum erwarteten 2,7,12-Trimethoxydibenz [a,j] anthracen hat nicht oder höchstens in geringem Maße stattgefunden. Das deutet darauf hin, daß der Ringschluß zwischen den Positionen 1 und 8 (in 14) trotz der Eliminierung von Methanol stark gegenüber der Cyclisierung in 3,8-Stellung begünstigt ist. Da die OCH_3-Gruppen an den Positionen 10 und 1 nur einen geringen elektronischen Einfluß auf die 3- und die 8-Position haben dürften, liegen die elektronischen Verhältnisse ähnlich wie im 1,3-Distyrylbenzol. Der sterische Einfluß der 1-Methoxygruppe zeigt sich nur in der gegenüber 12 → 34 geringeren Ausbeute.

5.5 Photolyse von 1,3-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)-benzol 17

Verbindung 17 wurde in $4 \cdot 10^{-4}$ M benzolischer Lösung belichtet, zu der die Hälfte der äquivalenten Menge Jod zugegeben wurde. Es wurde ein Vycor-Kantenfilter verwendet, die Belichtungsdauer betrug 6h. Nach dem Säulen über Al_2O_3 erhält man ein Rohgemisch (206 mg), das aus n-Hexan/Chloroform umkristallisiert 2,3,4,10,11,12-Hexamethoxybenzo[c]chrysen 36 (155 mg, 43%) in reiner Form lieferte.



36

Ausbeute 43%

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 36 zeigt sechs Signale für die Protonen der Methoxygruppen: δ = 3.07/4.03/4.05/4.07/4.08 und 4.11, wobei die herausfallende chemische Verschiebung von 3.07 der Gruppe in der Position 12 zuzuordnen ist. Wegen der großen sterischen Hinderung erfährt sie einen deutlichen Hochfeldshift von ca. 1 ppm. Bei δ = 7.14 und 7.17 erscheinen zwei Singuletts für die Protonen 1-H und 9-H, die von den ortho- und para-ständigen Methoxygruppen hochfeldverschoben sind. Ferner erkennt man 3 AB-Systeme bei δ = 7.60 (6-H) und 8.12 (5-H), 7.70 und 7.72 (7-H, 8-H) und bei 7.90 (14-H) und 9.57 (13-H). Der Tieffeldshift von 13-H wird von der räumlichen Nähe der Methoxygruppe an C-12 verursacht. Analog, aber in abgeschwächter Form, trifft das auch auf 5-H an der Bay-Region gegenüber der Methoxygruppe an C-4 zu.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum fallen für die Methoxygruppen zwei Signale bei δ = 55.9 und 56.0 auf, die C-3A und C-11A zugeordnet werden. Die anderen vier Methoxygruppen haben jeweils nur eine gleichartige Gruppe in Nachbarschaft, deshalb gehören die Absorptionen bei δ = 60.1/60.6/61.3 und 61.7 zu den Kohlenstoffen C-2A,4A,10A und 12A. Zwei aromatische, H-tragende C-Atome (C-1,9) in ortho- und para-Position zu den OCH_3-Gruppen liegen bei δ = 104.3 und 104.4. Die anderen H-tragenden, aromatischen Kohlenstoffe findet man bei δ =123.1/125.5/125.6/126.0/ 126.4 und 129.5 (C-5,6,7,8,13,14). Die quartären C-Atome C-4a,12a in ortho- und para-Position zu den Methoxygruppen (die meta-ständige OCH_3-Gruppe spielt so gut wie keine Rolle) sind bei δ = 118.4 und 118.5 zu finden. Die

restlichen quartären C-Atome absorbieren bei 125.9/128.3/128.9/129.9/130.9 und 131.1 (C-4b,6a,8a,12b, 12c,14a). Die Zuordnung für die quartären, OCH_3-tragenden Kohlenstoffe wird analog getroffen: δ = 142.2/142.7 (C-3,11), 151.1/152.3 und mit doppelter Intensität 152.7 (C-2,4,10,12).

Im Massenspektrum erkennt man den Molekülpeak bei m/z = 458 (100%,Basispeak). Charakteristische Fragmente liegen bei m/z = 443 (6%,$M-CH_3^{+}$), 412 (11%) und 229 (12%,M^{2+}).

Das IR-Spektrum zeigt folgende typische Banden:

2990 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung des Aromaten

2830 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung der Methoxygruppen

1600 cm^{-1} aromatische C = C-Ringschwingung

1245 cm^{-1} drei Banden für die

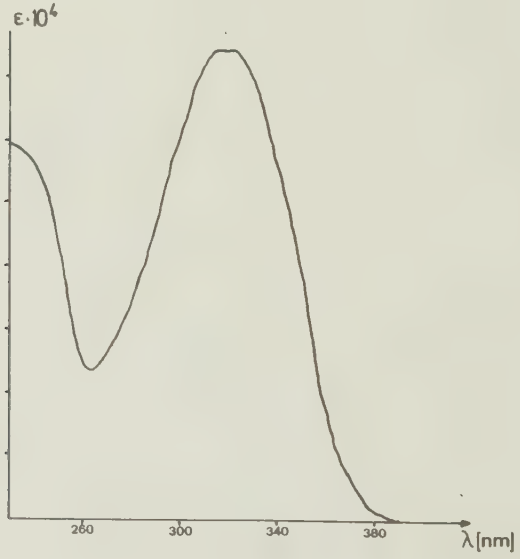
1215 cm^{-1} C-O-Valenzschwingungen der

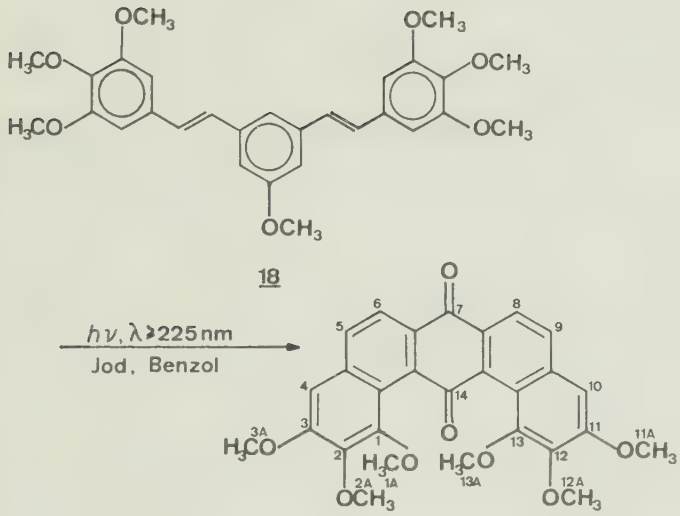
1195 cm^{-1} Aryl- Alkyl- Ether

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

5.6 Photolyse von 3,5-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)-anisol 18

Es wurde eine $5 \cdot 10^{-4}$ M benzolische Lösung von **18** mit der äquivalenten Menge Jod hergestellt und 6h mit Vycor-gefiltertem UV-Licht bestrahlt. Das Rohgemisch wurde über Al_2O_3 (basisch, Akt.I) von Jodrückständen und höhermolekularen Bestandteilen befreit und dann säulenchromatographisch getrennt, wobei neben dem Ausgangsprodukt (3%) das gelbe 1,2,3,11,12,13-Hexamethoxydibenz [a, j] anthrachinon **37** (34%) erhalten wurde.
UV-Spektrum von **18**:

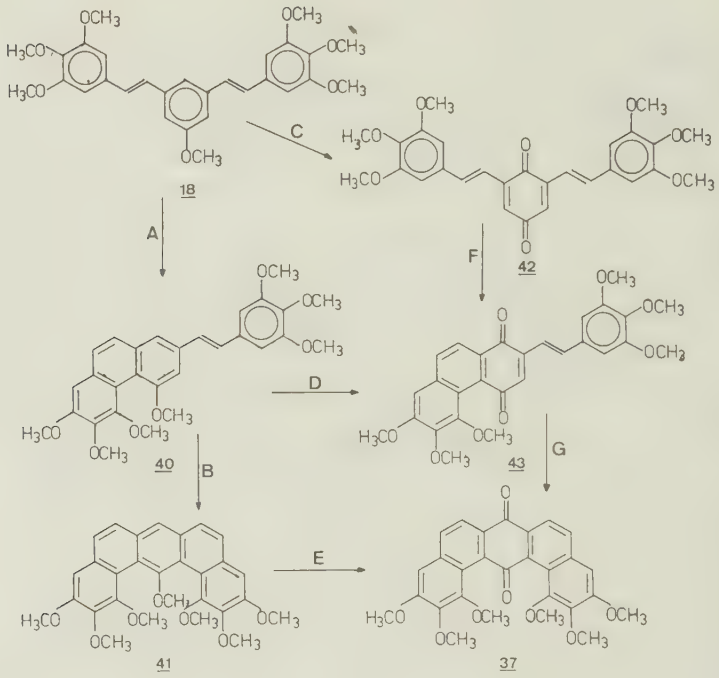




Ausbeute 34%

Dieses einigermaßen erstaunliche Ergebnis - in der bisherigen Literatur wurde kein derartiges Beispiel gefunden - kann sich theoretisch über drei Reaktionswege einstellen:

Abb. 5.7: Mögliche Reaktionswege von 18 nach 37



Dabei scheint der Weg C über 42 am wenigsten wahrscheinlich, denn bei Verbindung 13 wäre ansonsten dasselbe zu erwarten. Die Dunkelreaktion konnte anhand eines Versuchs unter denselben Bedingungen, aber ohne Belichtung, ausgeschlossen werden. Auch nach zweitägigem Rühren am Tageslicht war nichts geschehen. Die Folgerung daraus ist die Vermutung, daß das 2-Styrylphenanthren 40 ein Zwischenprodukt darstellt (Weg A). Zwischen den Wegen $\xrightarrow{B}$ 41 $\xrightarrow{E}$ 37 und $\xrightarrow{D}$ 43 $\xrightarrow{G}$ 37 kann nur schwer eine Entscheidung getroffen werden, für $\xrightarrow{D}$ 43 $\xrightarrow{G}$ 37 spricht, daß

bei den Verbindungen 13 und 17 jeweils eine Cyclisierung zum substituierten Benzo[c]chrysen eintritt und nicht der Weg B zum (sterisch noch ungünstigeren) Dibenzanthracen eingeschlagen wird (vgl. Abs. 5.1 [81]).

Spektroskopische Charakterisierung von 37:

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erkennt man drei Signale für die Absorptionen der Methoxygruppen mit jeweils 6H bei δ = 4.00/4.03 und 4.07 (1A,2A,3A,11A,12A,13A). Für die Protonen 4-H und 10-H findet man ein Singulett bei δ = 6.98, für 5-H und 9-H bei δ = 7.83 den Hochfeldanteil eines AB-Systems, das von 6-H und 8-H bei δ = 8.15 ergänzt wird.

Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum macht sich die Symmetrie des Moleküls bemerkbar: drei Signale für die sechs Methoxykohlenstoffe findet man bei δ = 56.1/60.9 und 61.2. Die aromatischen, H-tragenden C-Atome absorbieren bei δ = 103.1 (C-4,10, Hochfeldshift wegen der ortho- und para-ständigen Methoxygruppen), 122.0 und 130.5 (C-5,6,8,9). Die quartären C-Atome liegen bei δ = 120.3 (C-13a,14b), 131.2/134.9 und 138.7 (C-4a,6a,7a,9a,13b, 14a). Die OCH_3-tragenden Kohlenstoffe absorbieren bei δ = 143.5 (C-2,12), 151.1 und 155.6 (C-1,3,11,13). Dem Carbonylkohlenstoff C-7 wird das Signal bei δ = 182.5 zugeordnet, es liegt ähnlich wie beim Anthrachinon [83], während C-14 bei δ = 189.9 nach tieferem Feld verschoben ist.

Im Massenspektrum liegt der Molekülpeak bei m/z = 488 und bildet mit einer Intensität von 100% den Basispeak.

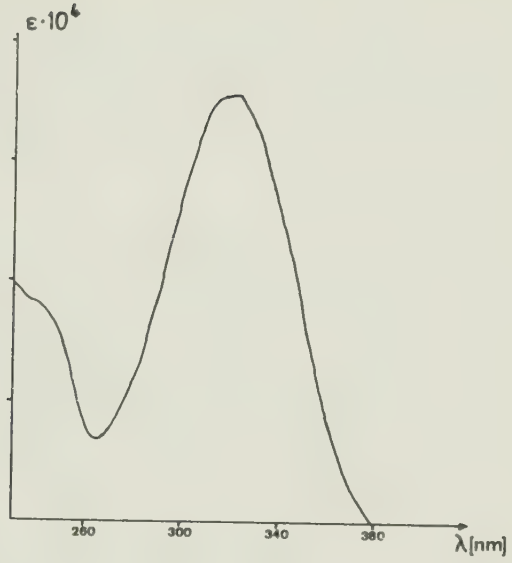
Einige charakteristische Fragmente findet man bei m/z = 473 (11%,M-CH_3]$^+$), 458 (14%), 445 (5%), und 142 (15%).
Im IR-Spektrum werden folgende Banden zugeordnet:

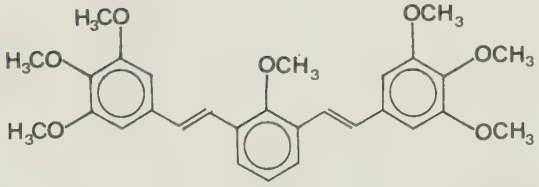
3000 cm^{-1} aromatische C-H-Valenzschwingung
2820 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung der OCH_3-Gruppe
1640 cm^{-1} C = O-Streckschwingung
1590 cm^{-1} C = C-Ringschwingung des Aromaten
1230 cm^{-1} C-O-Valenzschwingung der Aryl-Alkyl-Ethergruppen

5.7 Photolyse von 2,6-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)-anisol 19

Eine 5 · 10^{-4} M Lösung von 19 in Benzol wurde a) mit einem leichten Unterschuß an Jod, b) mit der äquimolaren Menge Jod 6h mit Vycor-gefiltertem UV-Licht bestrahlt und auf die übliche Weise aufgearbeitet. Im Fall a) wurde ein 1 : 1 Gemisch von 2,3,4,10,11,12-Hexamethoxybenzo[c]chrysen 36 und 1,2,3,7,11,12,13-Heptamethoxydibenz[a,j]anthracen 38 (53%) erhalten, unter den Bedingungen von b) bekommt man nach der Umkristallisation aus Ethanol 38 (34%) neben ganz wenig 36 (1%, aus einer HPLC-Auftrennung des Rückstandes der Umkristallisation).

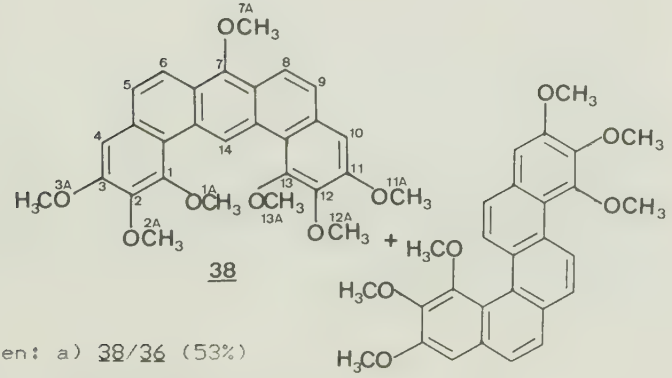
UV-Spektrum von **19**:





19

$h\nu, \lambda \geq 225\,nm$
Jod, Benzol



38 + **36**

Ausbeuten: a) **38**/**36** (53%)
b) **38** (34%), **36** (1%)

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß 50 mol% Jod ausreichen, um die Reaktion fast ausschließlich zu Verbindung 38 zu lenken, schon mit 40 mol% Jod jedoch ein erheblicher Anteil an 36 unter Abspaltung von Methanol entsteht.

Spektroskopische Charakterisierung von 38:

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt acht Absorptionen. Die Methoxygruppen an den annelierten Benzolringen treten aus Symmetriegründen jeweils zweifach auf und erscheinen als Singuletts bei δ = 4.03/4.10 und 4.14, die Methoxygruppe an C-7 mit einfacher Integration (3H) liegt bei δ = 4.12. Für die hochfeldverschobenen Protonen 4-H, 10-H findet man ein Singulett (2H) bei 7.14, 5-H und 9-H (δ = 7.63) bilden mit 6-H und 8-H (8.16) ein AB-System und 14-H wird aufgrund der großen sterischen Hinderung durch die benachbarten OCH_3-Gruppen nach δ = 11.68 extrem tieffeldverschoben und zeigt zu 6-H und 8-H eine ^{5}J-Fernkopplung von 0,7 Hz.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum werden den Methoxykohlenstoffen folgende Signale zugeordnet: δ = 56.0 (C-2A,12A), 60.6/61.2 (C-1A,3A,11A,13A) und 63.1 (C-7A). Aromatische H-tragende C-Atome findet man bei δ = 105.9 (C-4,10), 120.5/121.4 (C-5,6,8,9) und 127.0 (C-14). Das letztere hat eine sehr geringe Intensität und konnte erst im Spinechoexperiment als H-tragender Kohlenstoff identifiziert werden. Die quartären, aromatischen C-Atome sind teilweise hochfeldverschoben (+M-Effekt der Methoxygruppen) und liegen bei δ = 119.5/122.7 (C-6a,7a,

13a,14b), die anderen bei δ = 129.2/130.1 (C-4a,9a,13b, 14a) haben eine normale chemische Verschiebung. Es bleiben noch vier Signale für die quartären, OCH_3-tragenden Kohlenstoffe: δ = 143.2 (C-2,12), 151.8 (C-7), 152.6 und 153.2 (C-1,3,11,13).

Im Massenspektrum erkennt man den Molekülpeak bei m/z = 488 (13%). Weitere charakteristische Fragmente findet man bei m/z = 473 (5%,M-$CH_3^{\bullet}$)$^+$), 458 (100%, M-$CH_2O^{\bullet}$)$^{+\cdot}$ Basispeak), 443 (9%), 412 (14%), 342 (6%), 229 (10%) und 171 (6%).

Das IR-Spektrum weist folgende typische Banden auf:

3000 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung am Aromaten

2840 cm^{-1} C-H-Valenzschwingung der Methoxygruppen

1590 cm^{-1} und

1560 cm^{-1} aromatische C=C-Ringschwingung

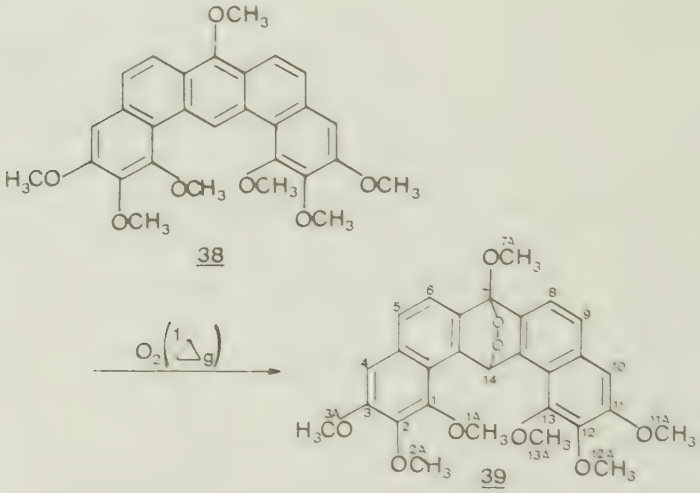
1260 cm^{-1} drei Banden für die

-1200 cm^{-1} C-O-Valenzschwingung der Aryl-Alkyl-Ether

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

Eine Probe der Verbindung 38 wurde in deuteriertem Chloroform zwei Wochen dem Tageslicht ausgesetzt. Die Verfärbung der Lösung (gelbbräunlich) war der Anlaß für eine erneute ^{1}H-NMR-Messung der Probe, die zusätzlich zu 38 eine neue Verbindung 39 mit ähnlicher Symmetrie aufwies. Von der Mischung wurde noch ein ^{13}C-NMR-Spektrum gemessen, dann wurde eine HPLC-Trennung (Kieselgel Si60, 250x20,5 mm, mobile Phase n-Hexan mit 20% Chloroform) unternommen, die 39 in sehr kleinen Mengen lieferte. Das Massenspektrum ergab eine Molekülmasse von m/z = 520.

Nach einem Vergleich der ^{13}C-NMR-Daten mit Werten aus der Literatur [84] (9,10-Epidioxyanthracen **44** und 9,10-Dimethoxy-9,10-epidioxyanthracen **45**) ist eine Umwandlung von **38** zum Endoperoxid **39** anzunehmen.



Spektroskopische Charakterisierung von **39**:

Das ^1H-NMR-Spektrum zeigt die Methoxygruppensignale bei δ = 3.94/3.99/4.07 (18H,1A,2A,3A,11A,12A,13A-H) und 4.03 (3H,7A-H). Die Protonen 4-H und 10-H ergeben ein Singulett bei δ = 6.91 (2H), die Absorptionen des AB-Systems der Protonen 5,9/6,8-H liegen bei δ = 7.60/7.66. Das Singulett bei δ = 9.07 wird 14-H zugeordnet. Es liegt zwar bei ungewöhnlich tiefem Feld, ist aber gegenüber dem entsprechenden olefinischen Proton in **38** um immerhin 2,6 ppm hochfeldverschoben. das entsprechende Proton in **44** liefert ein Singulett bei δ = 6.02 [85c].

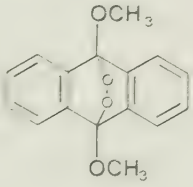
Das ^{13}C-NMR-Spektrum wird in tabellarischer Form wiedergegeben.(Die in der Literatur gefundenen Werte für vergleichbare Kohlenstoffe von 44 und 45 sind in Klammern angegeben [84])

Tab.5.1: ^{13}C-NMR-Spektrum von 39

Methoxy-C-Atome:	
C-7A	54.1 (45 : 54.15)
C-1A,2A,3A,11A,12A,13A	55.7/61.2/61.3
C-Atome an der Endoperoxidgruppierung:	
C-14	76.2 (44 : 79.37)
C-7 (OCH_3-tragend)	102.9 (45 : 102.72)
aromatische, H-tragende C-Atome:	
C-4,10	103.4
C-5,6,8,9	118.0 (45 : 120.63)
	126.2 (45 : 127.39)
aromatische, quartäre C-Atome:	
C-13a,14b	119.6
C-4a,6a,7a,9a,13b,14a	130.9/135.6/136.7
	(45 : 138.72)
quartäre C-Atome an den Methoxygruppen:	
C-1,2,3,11,12,13	142.6/149.3/152.4

Vergleichssubstanzen:

44



45

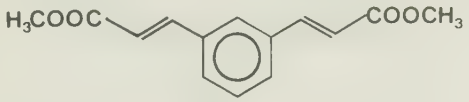
Einige Signale liegen bei etwas höherem Feld im Vergleich zu den Literaturdaten; dies könnte man durch den mesomeren Effekt der Methoxygruppen erklären.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei m/z = 520 (2%). Weitere Fragmente sind bei m/z = 488 (10%, $M-O_2^{+\cdot}$), 279 (22%), 167 (38%) und 149 (100%, Basispeak).

Die Photooxidation von Anthracen zum 9,10-Epidioxyanthracen wurde sehr genau studiert [85,86]. Die mechanistischen Untersuchungen haben gezeigt, daß das Triplett-Aren Energie auf den Sauerstoff überträgt, der dadurch in den Singulett($^1\Delta_g$)-Zustand überführt wird und nachfolgend eine thermische Cycloaddition mit dem im Grundzustand vorliegenden Aren eingeht [87]. Analog fungiert hier **38** als Triplettsensibilisator für den Luftsauerstoff und als Reaktionspartner für den erzeugten Singulettsauerstoff.

6. Zusammenfassung

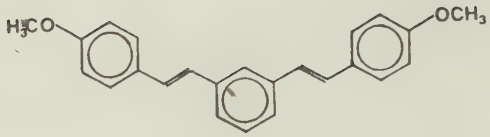
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Photochemie von symmetrisch substituierten 1,3-Divinylbenzolen. Der erste Vertreter ist die m-Phenylendiacrylsäure, die analog zur Zimtsäure durch eine Perkin-Reaktion hergestellt und sofort zum Dimethylester 9 umgesetzt wird.



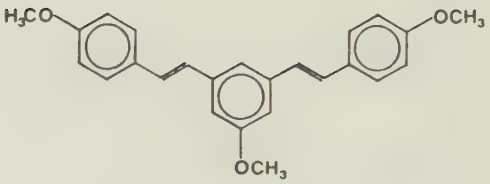
9

Ferner wird die von A. E. Siegrist beschriebene 'Anil-methode' in modifizierter Form verwendet, um eine Reihe von trans-Stilbenderivaten zu synthetisieren:

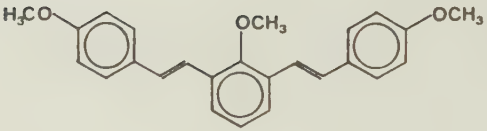
1,3-Di-(p-methoxystyryl)benzol	12
3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol	13
2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol	14
1,3-Di-(3,4-dimethoxystyryl)benzol	15
3,5-Di-(3,4-dimethoxystyryl)anisol	16
1,3-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)benzol	17
3,5-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol	18
2,6-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol	19
1,3,5-Tri-(p-methoxystyryl)benzol	20
1,2,4,5-Tetra-(p-methoxystyryl)benzol	21


H3CO
OCH3

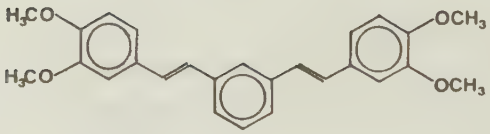
12


H3CO
OCH3
OCH3

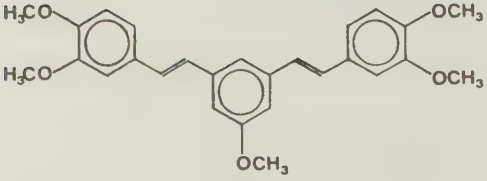
13


H3CO
OCH3
OCH3

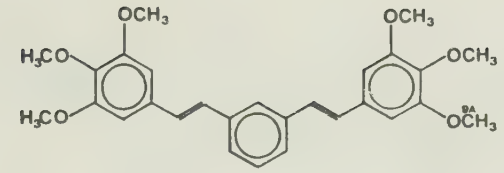
14


H3CO
H3CO
OCH3
OCH3

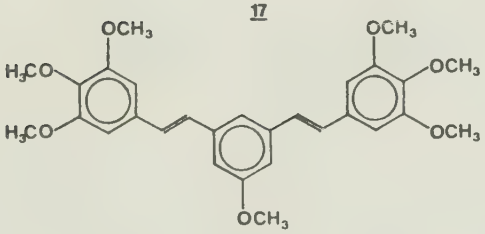
15


H3CO
H3CO
OCH3
OCH3
OCH3

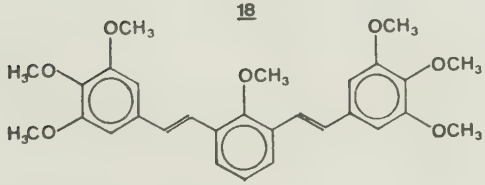
16

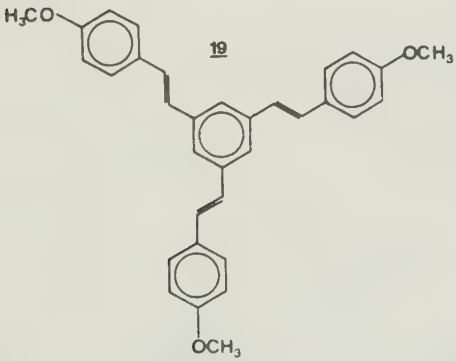


17



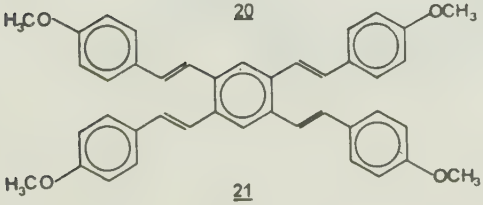
18





19

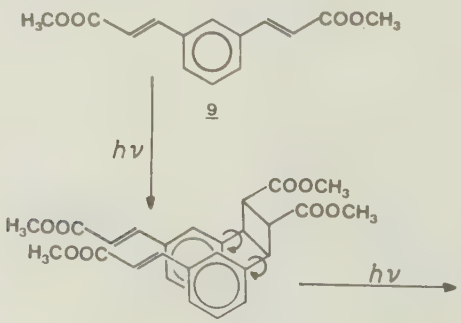
20



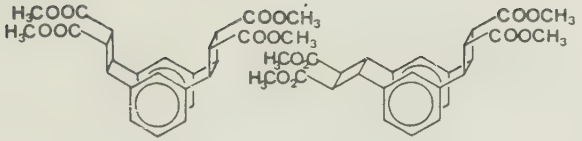
21

Diese ausgedehnten π-Elektronensysteme sind sehr stark fluoreszierende Verbindungen. Untersuchungen des angeregten S_1-Zustands anhand der Fluoreszenz-, Anregungs- und Absorptionsspektren ergeben eine um rund zwei Zehnerpotenzen längere Lebensdauer im ersten angeregten Zustand S_1 im Vergleich zum Stilben (Tab. S. 4). Das wird auf einen neu gefundenen symmetrieverbotenen Übergang zurückgeführt, der auf der langwelligen Seite des erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergangs liegt.

Da die Belichtung von Verbindung **9** auch in konzentrierter Lösung lediglich zur trans-cis-Isomerisierung führt, wird die Festkörperphotolyse unterhalb von 0°C gewählt, um auf topochemischem Weg zum Dimerisationsprodukt **10** zu gelangen. Dieses kann in Lösung durch eine regiospezifische Cycloaddition zu den syn[2,2](1,3)Cyclophanen **11a - c** umgesetzt werden (Ausbeute 69%). Das Verhältnis der Stereoisomeren **11a : 11b : 11c** beträgt nach der Belichtung 20% : 64% : 16%, in Lösung stellt sich ein thermisches Gleichgewicht von 8% : 64% : 28% ein, wobei sich **11a** durch Umklappen in das sterisch günstigere Isomere **11c** umwandelt.



9 **10**

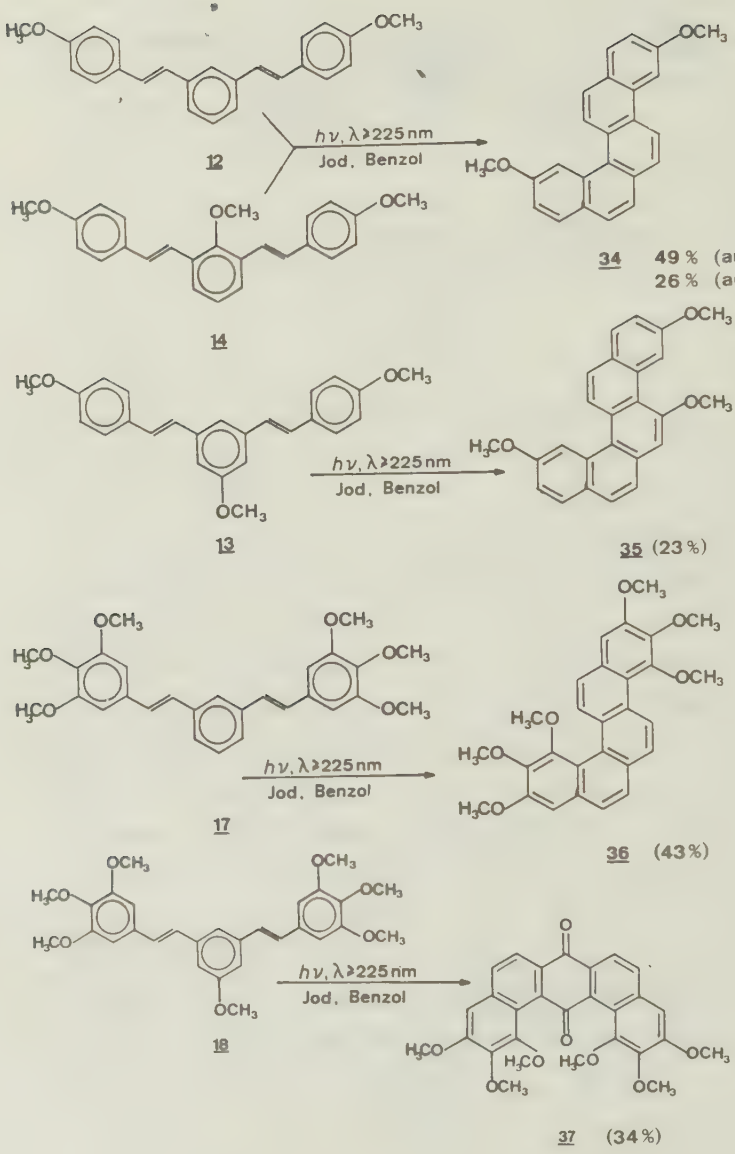


11a 11b

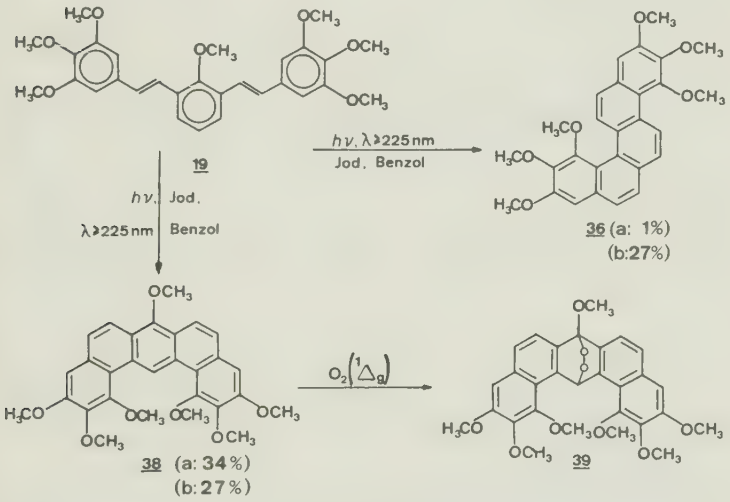
11c

Die 1,3-Distyrylbenzole 13 und 14 ergeben auf direktem Weg bei der Photolyse in konzentrierter Lösung ebenfalls [2.2]Metacyclophane.

Die Belichtungen der symmetrisch substituierten 1,3-Distyrylbenzole zeigen bei den wenig methoxysubstituierten Systemen 12 und 13 in der oxidativen Cyclisierung sehr große Ähnlichkeit mit dem Grundkörper; es werden ausschließlich die Benzo[c]chrysenderivate 34 und 35 gefunden. Bei 14 tritt eine Methanol-Abspaltung an die Stelle der Dehydrierung. Auch das sechsfach substituierte System 17 cyclisiert zum 2,3,4,10,11,12-Hexamethoxybenzo[c]chrysen 37, doch bei den siebenfach methoxytragenden Verbindungen 18 und 19 werden die vom Dibenz[a,j]anthracen abgeleiteten Produkte 27 und 28 gefunden. Bei 18 tritt zusätzlich zur Cyclisierungsreaktion eine Photooxidation zum chinoiden System 37 ein.


hν, λ>225nm
Jod, Benzol
12
14
34 49 % (aus 12)
26 % (aus 14)
13
35 (23 %)
17
36 (43%)
18
37 (34%)

Verbindung 19 bildet in Gegenwart von wenig Jod ein Gemisch von 36 (Abspaltung von Methanol) und 38, das bei höherer Jodkonzentration als alleiniges Produkt erhalten wird. In Lösungen, die Sauerstoff enthalten, ist 38 leicht oxidierbar, wobei es zunächst als Triplettsensibilisator Singulettsauerstoff erzeugt, der sich dann in einer thermischen Cycloaddition zu 39 anlagert.



Die hier gesammelten Erfahrungen mit methoxysubstituierten Arenen sollen zur Herstellung flüssigkristalliner, diskotischer Systeme mit OC_nH_{2n+1}-Gruppen (n = 5, 6, 7, ..., 12) verwendet werden.

7. Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Die IR-Spektren wurden als KBr-PreBlinge mit den Perkin-Elmer-Spektrometern 221, 281 B und Beckman Acculab 4 gemessen.

Die PEI-^{1}H-NMR-Spektren wurden an den Geräten WH 90, WP 80, WM 400 und AM 400 der Firma Bruker gegen TMS als internen Standard aufgenommen.

Die PEI-^{13}C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 80 (20,115 MHz), WH 90 (22,63 MHz), WM 400 und AM 400 (100,62 MHz) der Firma Bruker gemessen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels diente als Locksignal. Als interner Standard wurde normalerweise $CDCl_3$ mit 76.999 verwendet.

Die Massenspektren wurden mit den Geräten MAT 711A und MAT CH7 der Firma Varian gemessen (direkter Einlaß, Ionisierungsenergie 70 eV).

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckmann DU-6 und mit einem UV/VIS-Spektrometer DMR10 (Fa. C. Zeiss) aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Labors der Universitäten Tübingen und Mainz durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden an einem elektrisch beheizten Büchi Schmelzpunktapparat und an einem Metallblock bestimmt. Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorri-

giert.

Die Anregungs- und Emissionsspektren sowie Fluoreszenzabklingzeiten wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen bei Prof.Dr. D. Oelkrug* gemessen. Die Anregungs- und Emmissionsspektren wurden mit einem modifizierten Spektralfluorimeter mit zwei Doppelmonochromatoren MM12 der Firma Zeiss aufgenommen. Anregungslicht: 450 W-Xenon-Hochdrucklampe XBO. Empfänger: Photomultiplier RCA 7265 (S-20-Kathode) mit stabilisierter Hochspannung (1700 eV) in Verbindung mit einem Keithley-Picoamperemeter 417 und Kompensationsschreiber. Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden nach dem 'single photon counting' - Verfahren gemessen. MeBapparatur siehe Literatur [43].

*An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. D. Oelkrug (Tübingen) für die Bereitstellung seiner Meßanlagen, seine Ratschläge und Diskussionen danken.

7.2 Darstellung der m-Phenylen-diacrylsäure [33]

2,5g (0,02 mol) Isophthaldialdehyd wurden mit 5g frisch geschmolzenem, wasserfreiem und zerriebenen Natriumacetat vermischt, mit 3,75 cm^3 (0,048 mol) Acetanhydrid versetzt und 7 h am Rückfluß auf 150°C Innentemperatur erhitzt. Am nächsten Tag wurde erneut 3,75 cm^3 (0,048 mol) Acetanhydrid zugegeben und weitere 10 h auf 140°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse in der Reibschale mit 5 cm^3 Ethanol verrieben (Erhöhung der Benetzbarkeit) und unter Erwärmen in 10%iger Natronlauge

gelöst bis die Lösung schwach alkalisch reagiert, dann kocht man mit Aktivkohle auf und filtriert. Danach wird solange Eisessig zugegeben bis der entstehende Niederschlag sich gerade noch in der Hitze löst. Die Säure kristallisiert beim Erkalten als gelbliches Pulver aus. Zum nochmaligen Umkristallisieren wird verdünnter Ammoniak verwendet.

Ausbeute: 2,2g (53% der Theorie)

Fp.: 275°C; Lit.-Fp.[33] 280°C.

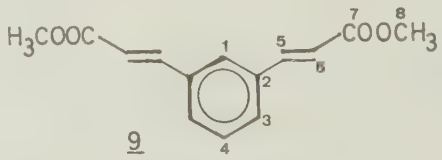
7.3 Darstellung des m-Phenylendiacrylsäuredimethylesters 9 [33]

1,3-Bis-(2-methoxycarbonyl-ethenyl)benzol

2g m-Phenylendiacrylsäure wird mit 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in 20 cm^3 Methanol am Rückfluß gekocht. Nach der vollständigen Auflösung der Säure wird 1/2 h weitergekocht. Beim Erkalten fällt der Ester 9 als okkergelbes Pulver aus, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol hellgelb wird.

Ausbeute: 2,1g (93% d. Th.)

Fp.: 132°C; Lit.-Fp.[33] 132°C



9

Spektroskopische Charakterisierung:

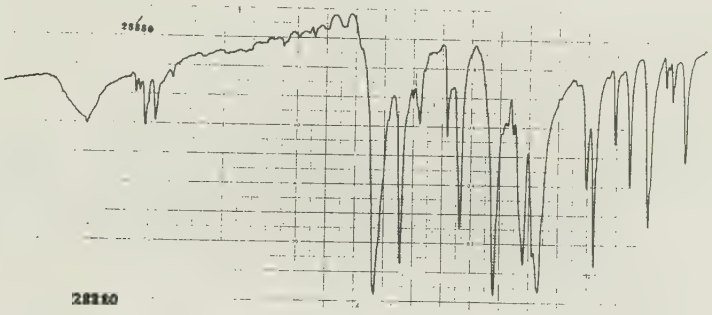
^{1}H-NMR: δ = 3.82 (s,6H,8-H), 6.46, 7.70 (AX-System,4H, 6-H,5-H, ^3J = 16 Hz), 7.4 - 7.6 (m,4H,1-H,3-H,

4-H).

^{13}C-NMR: δ = 129.3 (C-1,C-3), 127.5 (C-4), 135.0 (C-2, C-quart) 143.7/118.8 (C-5,C-6), 166.9 (C-7,C=O), 51.7 (C-8).

MS: m/z = 246 (79%, $M^{+\cdot}$), 231 (100%, $M-CH_3^{+}$), 215 (60%, $M-OCH_3^{+}$), 187 (10%, $M-COOCH_3^{+}$), 155 (60%), 128 (32%, $M-2\times COOCH_3^{+\cdot}$), 127 (38%).

IR (KBr):



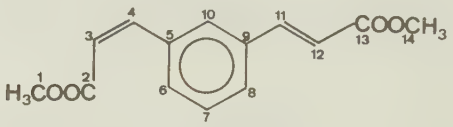
7.4 Photolysen des m-Phenylendiacrylsäuredimethylesters 2

7.4.1 in Lösung

1g des Esters 2 wurde in 230 ml Acetonitril gelöst (0,017 molar) und unter einem Stickstoffstrom 5 1/2 h mit ungefiltertem Licht bestrahlt. Die Reaktion wurde ständig mit DC (Toluol/PE/Acetonitril; 1 : 1 : einige Tropfen) überwacht. Die Probe wurde einrotiert und über eine Säule (Kieselgel; Toluol/Methanol:0,1%;60x2 cm)

getrennt. 2 Fraktionen (1: 95 mg, 2: 50 mg) ergaben eine Mischung aus der Ausgangssubstanz und dem cis, trans-Isomeren. Der Rest waren Polymere.

Ausbeute: 145mg (15% d. Th.)



9a

^{1}-NMR: δ = 7.67/6.42 (AB-System,2H,11-H,12-H,^{3}J=16Hz), 6.93/5.98 (AB-System,2H,4-H,3-H,^{3}J=12,5Hz), 3.69/3.79 (s,6H,1-H,14-H), 7.28 -7.53 (m,4H,6-H,7-H, 8-H,10-H).

^{13}-NMR: δ = 167.1/167.2 (C-2,13, C=O), 51.4/51.7 (C-1,14), 118.3 (C-12), 144.4 (C-11), 142.5 (C-4), 120.3 (C-3, C-olef.), 135.1 (C-9), 131.4 (C-5, C-quart.), 131.0/128.5/128.4/127.6 (C-10,C-6, C-7,C-8).

7.4.2 Photolyse des m-Phenylendiacrylsäuredimethylesters 9 im Festkörper

300 mg des Esters 9 wurden in wenig $CHCl_3$ gelöst, die konzentrierte Lösung wurde mit einer Pipette auf eine Glasplatte aufgetragen und der Ester 9 unter Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert um eine möglichst dünne Kristallschicht zu erhalten. Die Probe wurde im Kühlraum bei -10°C durch einen Pyrex-Filter belichtet,

die Temperatur auf der Kristallschicht betrug aufgrund der Wärmestrahlung der Lampe -2°C. Nachdem nach 4 h keine weitere Umsetzung im DC ($CHCl_3$/Ether;10:1) beobachtet werden konnte, wurde die Belichtung abgebrochen und über eine Säule (90 x 3 cm; Kieselgel; $CHCl_3$/Ether; 10:1) getrennt.

Fraktionen: (1) 200 mg Ester 9

(2) 68 mg Dimer 10

(3) 19 mg Oligomere

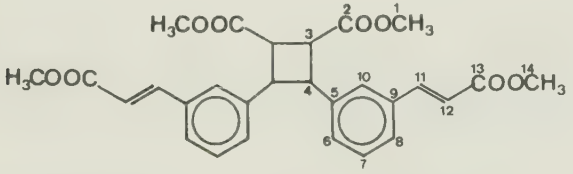
Der Umsatz war somit 100 mg, 13 mg an Polymeren wurden nicht von der Säule eluiert.

Ausbeute (Dimer 10) 68% d. Th.

Fp.: 93° - 95°C

$C_{28}H_{28}O_8$ (492) Ber. C 68,29 H 5,69 O 26,04

Gef. C 68,51 H 5,54 O 25,95



10

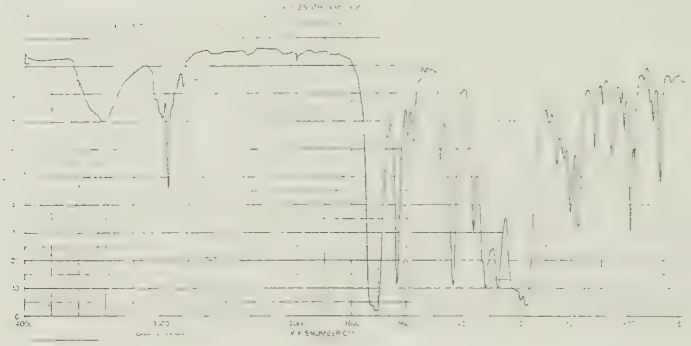
^{1}H-NMR: δ = 3.82 (AA´,2H,3-H), 4.39 (BB´,2H,4-H,Cyclobutan), 3.72/3.74 (s,12H,12-H,14-H), 6.19/7.48 (AB-System,4H,11-H,12-H,^{3}J=16Hz), 7.01 (s,2H, 10-H), 7.04 (2H,7-H), 6.89 (2H,6-H), 7.11 (2H, 8-H).

^{13}C-NMR: δ = 43.0/44.6 (C-3,4, Cyclobutan), 51.6/52.2 (C-1,14), 118.0 (C-12) /144.4 (C-11, C-olef.), 126.3 (C-10) /127.4 (C-6) /128.7 (C-7) /129.6 (C-8, HC-arom.) 134.3 (C-9) /138.9 (C-5,

C-quart.), 167.2 (C-13) /172.5 (C-2, C=O).

MS: m/z = 492 (0,3%, $M^{+\cdot}$), 461 (4%, $M-OCH_3^{+}$), 429 (3%), 246 (81%, Monomerenmasse), 231 (100%).

IR (KBr):



7.5 Photolyse des Photodimeren **10** des m-Phenylendiacrylsäuredimethylesters **9**

150 mg Dimer **10** wurde in 800 ml Benzol gelöst und mit der Methode "freeze and pump" entgast. Der evakuierte Kolben wurde mit vorgetrocknetem Stickstoff belüftet und portionsweise unter ständigem Stickstoffstrom jeweils 1,5 h mit UV-Licht durch einen Kantenfilter (Pyrex) belichtet. Die Lösung wurde einrotiert und über eine Säule (60x2, Kieselgel, $CHCl_3$/Ether 9:1) getrennt:

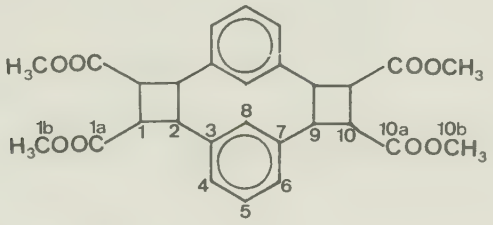
Fraktionen: (1) 22 mg Monomeres **9**
(2) 16 mg Dimeres **10**
(3) 104 mg Cyclophan-Isomerengemisch **11**a-c

8 mg Polymere wurden nicht von der Säule eluiert.

Ausbeute (**11**a-c): 69 % d. Th.

Fp.: 128°C

$C_{28}H_{28}O_8$ (492) Ber. C 68,29 H 5,69 O 26,01
Gef. C 68,54 H 5,61 O 25,86



11

^{1}H-NMR (**11a**): δ = 3.77 (s,12H,1b-H,10b-H), 4.03/4.40 (AA´BB´,8H,1-H,10-H/2-H,9-H), 6.44 (4H, 4-H,6-H)/ 6.60 (2H,5-H)/ 6.86 (s,2H, 8-H,arom.).

^{13}C-NMR (**11a**): δ = 41.0/48.6 (C-1,10/C-2,9, Cyclobutan), 52.2 (C-1b,10b), 173.0 (C-1a,10a), 136.3 (C-3,7, C=O), 127.2/128.6/128.9 (C-4, 5,6,8).

^{1}H-NMR (**11b**): δ = 3.75/3.79 (s,12H,1b-H/10b-H), 3.75/ 4.55/4.36/3.87 (AA´BB´-Systeme,8H,1-H/ 2-H/9-H/10-H), 6.55 (2H,4-H), 6.70 (2H, 5-H), 6.39 (2H,6-H), 6.56 (2H,8-H).

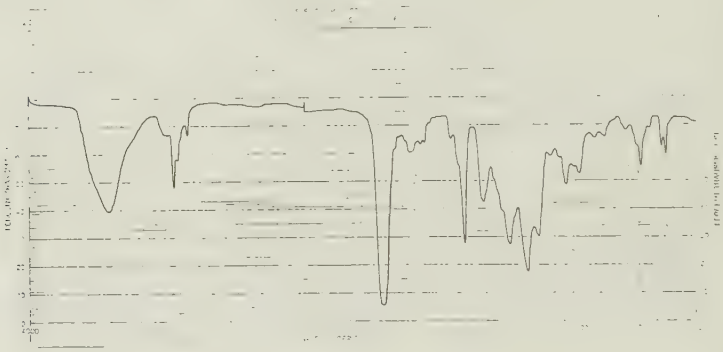
^{13}C-NMR (**11b**): δ = 40.5/40.8,48.0/48.4 (C-1,10/C-2,9, Cyclobutan-C), 52.2 (doppelt,C-1b,10b), 172.9/173.0 (C-1a,10a, C=O), 136.6/136.5 (C-3,7, C-quart.), 123.1/126.8/129.0/131.7 (C-4,5,6,8, HC-arom.).

^{1}H-NMR (**11c**): δ = 3.76 (s,12H,1b-H,10b-H), 3.71/4.47 (AA'BB'-System,8H,1-H,10-H/2-H,9-H), 6.31 (s,2H,8-H), 6.52 (4H,4-H,6-H), 6.81 (2H, 5-H).

^{13}C-NMR (**11c**): δ = 40.3/48.6 (C-1/10,C-2/9, Vierringe), 52.2 (C-1b,10b), 172.8 (C-1a,10a, C=O), 136.8 (C-3,7, C-quart.), 122.5/126.8/134.9 (C-4,5,6,8, HC-arom.)

MS: m/z = 492 (2%,$M^{+\cdot}$), 461 (27%, $M-OCH_3^{+}$), 460 (17%), 428 (10%), 348 (2%), 246 (100%, Monomerenmasse).

IR (KBr):



7.6 Synthesen der methoxysubstituierten Styrylbenzole

7.6.1 Darstellung der Anile

p-Methoxybenzalanilin, 3,4-Dimethoxybenzalanilin und 3,4,5-Trimethoxybenzalanilin wurden nach Literaturvorschrift [88] dargestellt.

7.6.2 Darstellung des 2,6-Dimethylanisol

21,7 g (0,178 mol) frisch destilliertes Dimethylphenol

halskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Innenthermometer und KPG-Rührer gegeben. 40 ml (0,432 mol) Dimethylsulfat werden unter Eiskühlung langsam zugetropft. Die Lösung läßt man 3-4 h bei Raumtemperatur rühren, erhitzt dann eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfat und läßt abkühlen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase extrahiert man zweimal mit wenig Ether und vereinigt die organischen Phasen. Nach dem Abrotieren des Ethers wird das flüssige, gelbe Produkt durch Destillation am Wasserstrahlvakuum gereinigt (72°C, 16 Torr). Man erhält 18,2 g (75 % d. Th.) 2,6-Dimethylanisol als klare Flüssigkeit vom Siedepunkt 182°C.

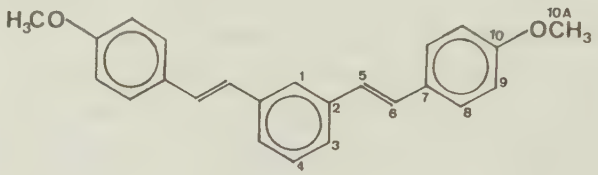
7.6.3 1,3-Di-(p-methoxystyryl)benzol
1,3-Bis-[2-(4-methoxybenyl)ethenyl]benzol **12**

2,65 g (0,025 mol) m-Xylol und 11,2 g (0,1 mol) Kalium-tertiär-butylat werden in 150 ml absolutem DMF unter Stickstoff und ständigem Rühren auf 90°C erhitzt. Man löst 10,56 g (0,05 mol) p-Methoxybenzalanilin in 50 ml absolutem DMF und tropft es zur erhitzten Lösung zu. Nach 40 Minuten erscheint erstmals ein blau fluoreszierender Fleck. Die Temperatur wird noch eine Stunde gehalten bis sich auf der Dünnschicht nichts mehr verändert. Man läßt abkühlen auf Raumtemperatur, kühlt dann mit Eis auf 10°C und tropft in das braune Gemisch unter Kühlung langsam 150 ml Wasser und danach 150 ml 10%ige Salzsäure zu, wobei sich ein gelbbrauner Niederschlag

bildet. Dieser wird abgenutscht und mit Wasser neutral gewaschen. Nun wird die Substanz im Erlenmeyerkolben mit 200 ml Methanol überdeckt und eine halbe Stunde gerührt. Dabei fällt aus der zähen Masse ein hellbraunes Pulver aus. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol erhält man farblose Nadeln.

Ausbeute: 2,81 g (33% d.Th.)

Fp.: 221°C; Lit.-Fp.[40] 224°C

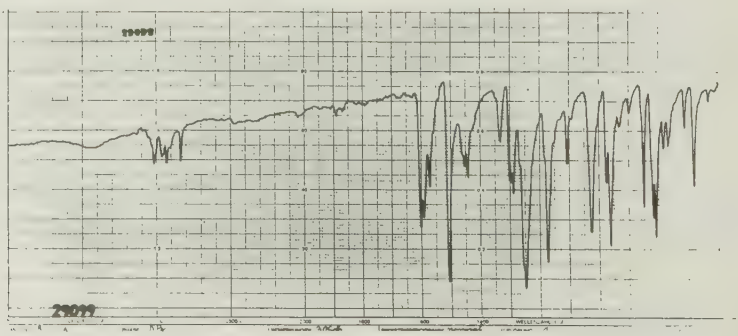


^{1}H-NMR: δ = 3.82 (s,6H,10A-H), 6.97/ 7.09 (AB-System, 4H,5-H,6-H), 6.89/ 7.45 (AA´BB´-System,4H,9-H/ 8-H), 7.58 (s,1H,1-H), 7.28 -7.36 (m,3H,3-H,4-H).

^{13}C-NMR: δ = 55.4 (C-10A, Methoxy-C); 130.2 (C-7), 138.0 (C-2), 159.4 (C-10, C-quart.); 114.2 (C-9), 124.3 (C-1), 125.2 (C-3), 127.8 (C-8), 128.9 (C-4, HC-arom.).

MS: m/z = 342 (100%, $M^{+\cdot}$), 311 (2%, $M-OCH_3^{+}$), 203 (9%), 121 (10%).

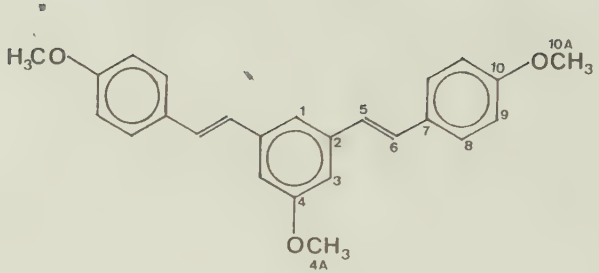
IR (KBr):



7.6.4 3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol
1-Methoxy-3,5-bis-[2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]benzol 13

3,4 g (0,025 mol) 3,5-Dimethylanisol wird in 150 ml absolutem DMF unter Stickstoff und ständigem Rühren auf 80°C erhitzt. Man gibt durch einen Feststoffdosiertrichter 11,2 g (0,1 mol) Kalium-tertiär-butylat zu, worauf sich die vorher milchige Lösung braun färbt. Anschließend tropft man in die Reaktionslösung 10,56 g (0,05 mol) p-Methoxybenzalanilin in 50 ml absolutem DMF ein. Zur Vervollständigung der Reaktion hält man die Temperatur unter DC-Kontrolle eine weitere Stunde, läßt dann auf Raumtemperatur abkühlen und kühlt weiter mit einem Eis/Wasser-Gemisch auf 10°C. In die gekühlte Lösung tropft man langsam 150 ml Wasser und dann 150 ml 10%ige wässrige Salzsäure ein, wobei die Temperatur 10°C nicht übersteigen sollte. Es fällt ein grünbrauner Niederschlag, der abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und dann im Erlenmeyer mit 200 ml Methanol gerührt wird, wobei sich ein Großteil der Verunreinigungen löst und ein hellgrünes Pulver ausfällt. Die Umkristallisation aus Methanol/$CHCl_3$ ergibt schwach grünliche Kristallnadeln.
Ausbeute: 4,8 g (51%)
Fp. 127°C

$C_{25}H_{24}O_3$	(372)	Ber.	C 80,65	H 6,45	O 12,90
		Gef.	C 80,36	H 6,51	O 13,15



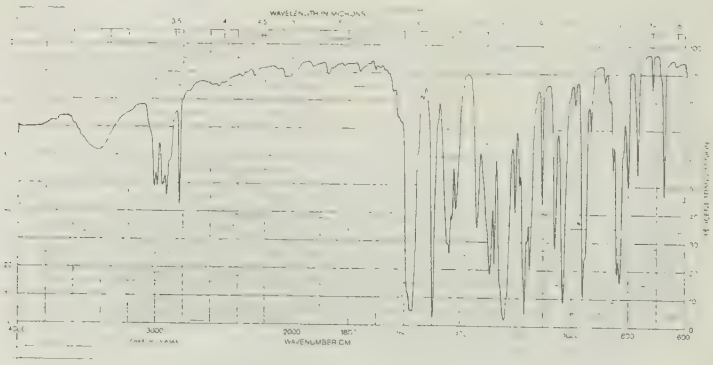
^{1}H-NMR: δ = 3.89 (s,3H,4A-H), 3.83 (s,6H,10A-H), 6.96/ 7.09 (AB-System,4H,5-H,6-H, ^{3}J = 16Hz), 7.22 (s, 1H,1-H), 6.93 (s,2H,3-H), 6.91/ 7.47 (AA´BB´-System,8H,9-H,8-H).

^{13}C-NMR: δ = 55.2 (C-4A,10A); 126.5/ 128.7 (C-5,6), 159.4 (C-10), 160.2 (C-4), 139.2 (C-2), 130.0 (C-7, C-quart.); 114.2 (C-9), 127.8 (C-8), 110.5 (C-3), 117.5 (C-1, HC-arom.).

MS: = 372 (100%, $M^{+\cdot}$), 233 (7%), 179 (20%), 121 (15%).

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 307 nm (ε = 4,72·10^4)

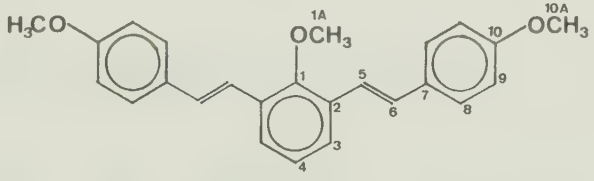
IR (KBr):



7.6.5 2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol
1-Methoxy-2,6-bis-[2-(4-methoxybenyl)ethenyl] benzol **14**

3,4 g (0,025 mol) 2,6-Dimethylanisol werden in 150 ml absoluten DMF unter Stickstoff und ständigem Rühren auf 80°C erhitzt. Mittels eines Feststoffdosiertrichters gibt man 11,2 g Kalium-tertiär-butylat zu der Lösung, danach tropft man eine Lösung von 10,56 g (0,05 mol) p-Methoxybenzalanilin in 50 ml DMF zu. Die Temperatur wird noch weitere 1,5 h gehalten um die Reaktion zu vervollständigen (DC-Kontrolle). Dann läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, kühlt mit einem Eis/Wasser-Gemisch auf 10°C und tropft langsam 150 ml Wasser und anschließend 150 ml 10%ige Salzsäure ein, wobei die Innentemperatur 10°C nicht übersteigen sollte. Die ausgefallene, rotbraune, zähe Masse wird abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und eine halbe Stunde in Methanol gerührt, wobei ein bräunliches Pulver zurückbleibt, das aus Ethanol umkristallisiert farblose Blättchen ergibt.
Ausbeute 1,74 g (19% d. Th.)
Fp. 142°C

$C_{25}H_{24}O_3$ (372): Ber. C 80,65 H 6,45 O 12,90
Gef. C 80,52 H 6,50 O 12,98



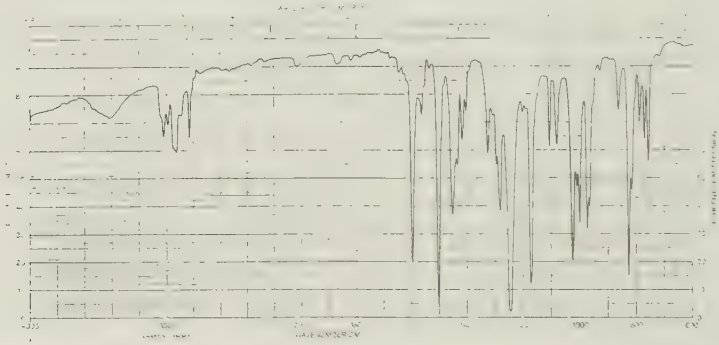
^{1}H-NMR: δ = 3.79 (s, 3H, 1A-H), 3.83 (s, 6H, 10A-H), 7.09 / 7.32 (AB-System, 4H, 5-H, 6-H, ^{3}J = 16Hz), 7.50 / 6.92 (AA'BB'-System,8H,8-H/ 9-H), 7.52 (d,2H, 3-H), 7.13 (t,1H,4-H).

^{13}C-NMR: δ = 61.8 (C-1A), 55.3 (C-10A,doppelt, Methoxy-C); 125.1 (C-5), 129.5 (C-6), 159.4 (C-10), 130.6 (C-7), 131.5 (C-2), 155.5 (C-1, C-quart.); 121.3 (C-3), 124.4 (C-4), 127.8 (C-8), 114.4 (C-9, HC-arom.).

MS: m/z = 372 (100%, $M^{+\cdot}$), 251 (8%), 135 (21%), 121 (26%).

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 307 nm ($\varepsilon = 5{,}92 \cdot 10^4$).

IR (KBr):



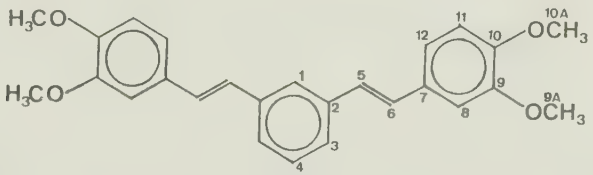
7.6.6 1,3-bis-[2-(3,4-dimethoxybenzyl)ethenyl]benzol
1,3-Di-(3,4-dimethoxystyryl)benzol 15

In 150 ml absolutem DMF werden 2,65 g (0,025 mol) m-Xylol und 11,2 g Kalium-tertiär-butylat unter

Stickstoff gerührt und auf 90°C erhitzt. Man tropft eine Lösung von 12,05 g (0,05 mol) 3,4-Dimethoxybenzalanilin in 50 ml DMF zu und hält die Temperatur weitere 2 h, bis nach der dünnschichtchromatographischen Untersuchung die Reaktion beendet ist. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird mit Eis auf 10°C gekühlt und nacheinander 150 ml Wasser und 150 ml 10%ige wässrige Salzsäure zugetropft. Da nur ein geringer Niederschlag vorhanden war, wurde die Lösung zur Vervollständigung der Fällung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Am nächsten Tag wurde eine gelbbraune zähe Masse abfiltriert und in 200 ml Methanol gewaschen, wobei ein hellbraunes Pulver erhalten wurde. Die Umkristallisation aus Ethanol/Dioxan ergibt ein farbloses Produkt.

Ausbeute 1,95 g (19% d.Th.)

Fp. 174°C Lit.Fp. [40] 178,5° - 179°C



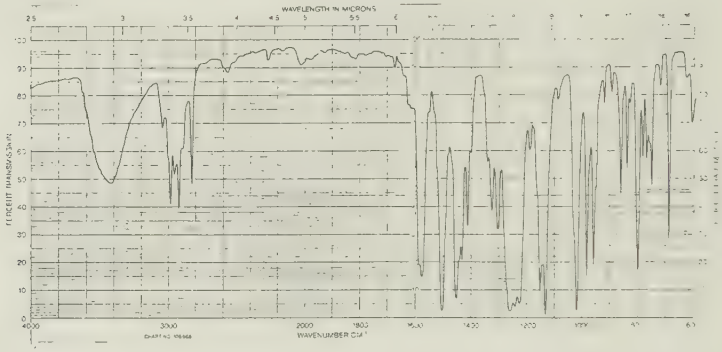
^{1}H-NMR: δ = 3.92/ 3.86 (s, 12H, 9A-H, 10A-H), 6.97/ 7.08 (AB-System, 4H, 5-H, 6-H), 7.59 (s, 1H, 1-H), 7.27 - 7.38 (m, 3H, 3-H, 4-H), 7.06/ 7.03 / 6.82 (ABC-System, 6H, 8-H, 12-H, 11-H).

^{13}C-NMR: δ = 56.0/ 55.9 (C-9A,10A); 124.3 (C-1), 125.2 (C-3), 128.9 (C-4), 109.2 (C-8), 111.5 (C-11), 120.0 (C-12, HC-arom.); 126.7/ 128.7 (C-5,6, C-olef.), 137.9 (C-2), 130.5 (C-7), 149.1/ 149.3

(C-9,10).

MS: m/z = 402 (100%, $M^{+\cdot}$), 254 (33%), 239 (17%), 179 (8%), 151 (17%), 133 (3%), 121 (9%).

IR (KBr):



7.6.7 3,5-Di-(3,4-methoxystyryl)anisol **16**

1-Metboxy-3,5-bis-[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]-benzol

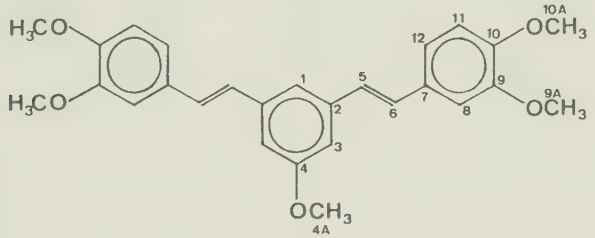
3,4 g Dimethylanisol und 11,2 g Kalium-tertiär-butylat werden in 150 ml DMF gelöst und unter Stickstoff auf 90°C erhitzt. Nun tropft man eine Lösung von 12,05 g (0,05 mol) 3,4-Dimethoxybenzalanilin zu und hält die Temperatur eine weitere Stunde. Dann kühlt man die Reaktionslösung auf 10°C ab, tropft 150 ml Wasser und 150 ml 10%ige Salzsäure hinzu und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Er wird mit Wasser neutral gewaschen und dann mit 200 ml Methanol überdeckt, wobei ein rotbräunliches Pulver zurückbleibt, das aus

Ethanol/Chloroform umkristallisiert, hellgelbe Kristallplättchen bildet.

Ausbeute 1,15 g (11% d. Th.)

Fp. 137°C

$C_{27}H_{28}O_5$ (432) Ber. C 75,00 H 6,48 O 18,52
Gef. C 74,83 H 6,44 O 18,73

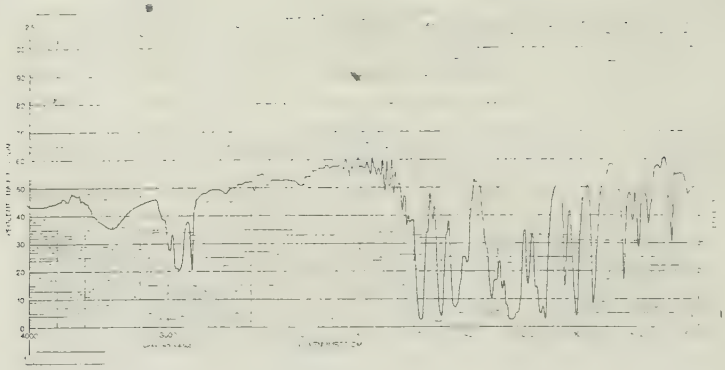


^{1}H-NMR: δ = 3.85 (s, 3H, 4A-H), 3.87 / 3.92 (s, 12H, 9A-H, 10A-H), 7.07 / 6.93 (AB-System, 4H, 5-H, 6-H, ^3J = 16Hz), 7.22 (s, 1H, 1-H), 6.92 (s, 2H, 3-H), 7.06 (2H, 8-H), 6.83 (2H, 11-H), 7.04 (2H, 12-H).

^{13}C-NMR: δ = 117.6 (C-1), 139.2 (C-2), 110.7 (C-3), 160.3 (C-4), 126.7 (C-5), 129.0 (C-6), 130.4 (C-7), 109.1 (C-8), 149.2 / 149.3 (C-9,10), 111.5 (C-11), 120.0 (C-12), 55.3 (C-4A), 55.9 (C-9A,10A, doppelt).

MS: m/z = 432 (100 %, $M^{+\cdot}$), 281 (3 %), 151 (20 %), 121 (3 %)

IR (KBr):

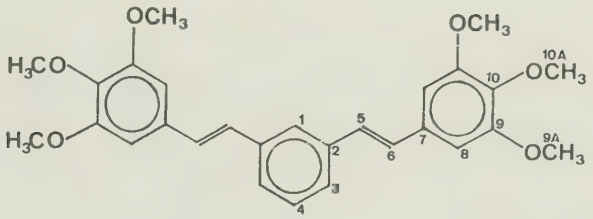


7.6.8 1,3-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)benzol 17
1,3-bis-[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethenyl]benzol

2,65 g (0,025 mol) m-Xylol wird in 150 ml absolutem DMF unter Stickstoff auf 80°C erhitzt. Durch einen Feststoffdosiertrichter gibt man 11,2 g (0,1 mol) Kalium-tertiär-butylat in das Reaktionsgemisch, anschließend tropft man eine Lösung von 13,55 g (0,05 mol) 3,4,5-Trimethoxybenzalanilin zu. Unter ständiger DC-Kontrolle hält man die Temperatur noch 1,5 h auf 80°C bis die Reaktion beendet ist. Man kühlt nun langsam auf 10°C und tropft nacheinander 150 ml Wasser und 150 ml 10%iger Salzsäure zu, wobei eine gelbbraune Fällung entsteht, die man abfiltriert, mit Wasser neutral wäscht und dann eine halbe Stunde in 200 ml Methanol rührt. Es fällt ein feinkristalliner beiger Niederschlag aus, den man aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 1,5 g (13% d. Th.)

Fp. 132°C Lit.Fp. [40] 136,5°C - 137°C

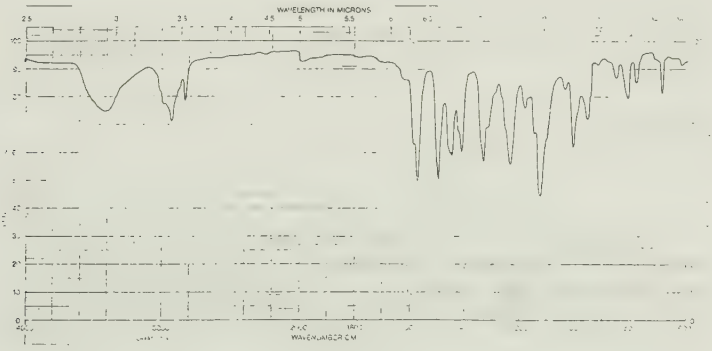


^{1}H-NMR: δ = 3.86 (s, 6H, 10A-H), 3.90 (s, 12H, 9A-H), 7.01 / 7.08 (AB-System, 4H, 5-H, 6-H, ^3J = 16Hz), 6.74 (s, 4H, 8-H), 7.32 - 7.42 (m, 3H, 3-H, 4-H), 7.64 (s, 1 H, 1-H).

^{13}C-NMR: δ = 56.1 (C-10A), 60.9 (C-9A), 103.9 (C-8), 124.5 (C-1), 125.6 (C-3), 128.0 (C-5), 129.0 (C-4, C-6, doppelt), 133.0 (C-7), 137.7 (C-2), 138.3 (C-10), 153.5 (C-9).

MS: m/z = 462 (100 %, $M^{+\cdot}$), 447 (25 %, $M-CH_3^{+}$), 432 (3 %), 231 (12 %).

IR (KBr):



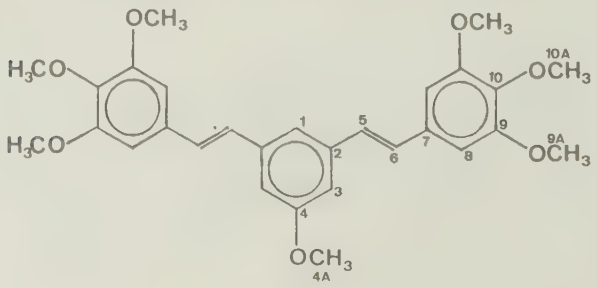
7.6.9 3,5-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)benzol
1-Methoxy-3,5-bis-[2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethenyl]benzol 18

In 150 ml absolutem DMF gelöst erhitzt man unter einem ständigen Stickstoffstrom 3,4 g (0,025 mol) 3,5-Dimethylanisol auf 80°C, gibt durch einen Feststoffdosiertrichter 11,2 g (0,1 mol) Kalium-tertiär-butylat zu und anschließend tropft man zu der heißen Lösung 13,55 g (0,05 mol) 3,4,5-Trimethoxybenzalanilin, in 50 ml absolutem DMF gelöst. Die Temperatur wird 1,5 h bei 80°C gehalten, dann kühlt man langsam auf 10°C ab und tropft sukzessive 150 ml Wasser und 150 ml 10%ige wässrige Salzsäure zu. Zur vollständigen Ausfällung der Styrylverbindung wird der Kolben über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und mit 200 ml Methanol überdeckt. Das zurückbleibende bräunliche Pulver wird aus Ethanol/Chloroform umkristallisiert, man erhält bläulich fluoreszierende Kristalle.

Ausbeute 2,6 g (21% d. Th.)

Fp. 162°C

$C_{29}H_{32}O_7$ (492) Ber. C 70,74 H 6,50 O 22,76
Gef. C 70,91 H 6,42 O 22,67



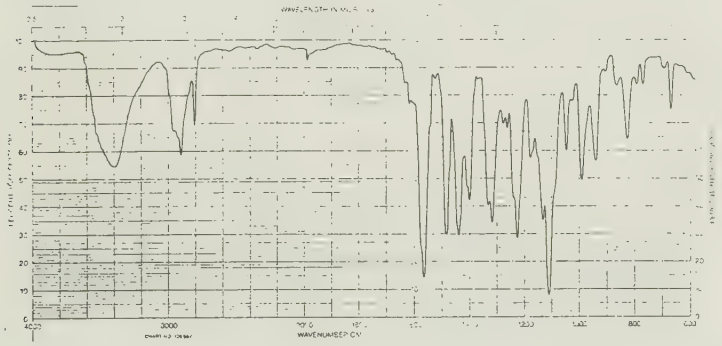
^{1}H-NMR: δ = 3.86 (s, 9 H, 4A-H, 10A-H), 3.90 (s, 12 H, 9A-H), 6.72 (s, 4 H, 8-H), 6.93 (s, 2 H, 3-H), 7.24 (s, 1 H, 1-H), 6.96 (AB-System, 4 H, 5-H, 6-H, ^{3}J = 16,5 Hz).

^{13}C-NMR: δ = 55.3 (C-4A), 56.1 (C-9A), 60.8 (C-10A), 104.0 (C-8), 111.1 (C-3), 117.7 (C-1), 127.9 (C-5), 129.2 (C-6), 132.8 (C-7), 138.4 (C-10), 138.9 (C-2), 153.4 (C-9), 160.3 (C-4).

MS: m/z = 492 (100 %, $M^{+\cdot}$), 477 (11 %, $M-CH_3^{+}$), 246 (10 %), 231 (4 %), 181 (10 %).

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 314 nm ($\varepsilon = 7.41 \cdot 10^4$)

IR (KBr):



7.6.10 2,6-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)anisol
1-Methoxy-2,6-bis-[3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethenyl]benzol 12

1,7 g (0,0125 mol) 2,6-Dimethylanisol wird in 100 ml absolutem DMF unter Stickstoff auf 80°C erhitzt, dann

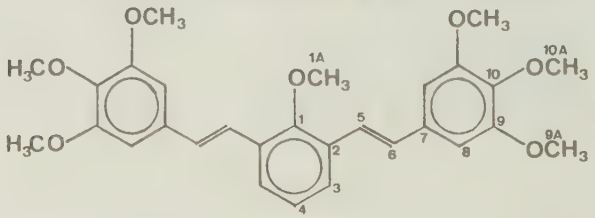
gibt man 5,6 g (0,05 mol) Kalium-tertiär-butylat zu, worauf sich die Lösung dunkel färbt. In die Reaktionsmischung tropft man eine Lösung von 6,77 g (0,025 mol) 3,4,5-Trimethoxybenzalanilin in 50 ml absoluten DMF ein und hält die Temperatur unter ständiger DC-Kontrolle noch weitere 2 h auf 80°C. Dann wird langsam auf 10°C gekühlt und nacheinander langsam 150 ml Wasser und 150 ml 10%ige Salzsäure zugetropft, dabei sollte die Temperatur von 10°C nicht überschritten werden. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und eine viertel Stunde in 200 ml Methanol gerührt. Das abgenutschte hellbraune Pulver wird aus Ethanol umkristallisiert und gibt farblose Kristalle.

Ausbeute 620 mg (11% d. Th.)

Fp. 136°C

$C_{29}H_{32}O_7$ (492) Ber. C 70,74 H 6,50 O 22,76

Gef. C 71,02 H 6,65 O 22,33



^{1}H-NMR: δ = 3.79 (s, 3H, 1A-H), 3.86 (s, 6H, 10A-H), 3.90 (s, 12H, 9A-H), 7.07/ 7.31 (AB-System, 4H, 5-H, 6-H, ^3J = 16,5 Hz), 6.77 (s, 4H, 8-H), 7.14 (t, 1H, 4-H), 7.52 (d, 2H, 3-H).

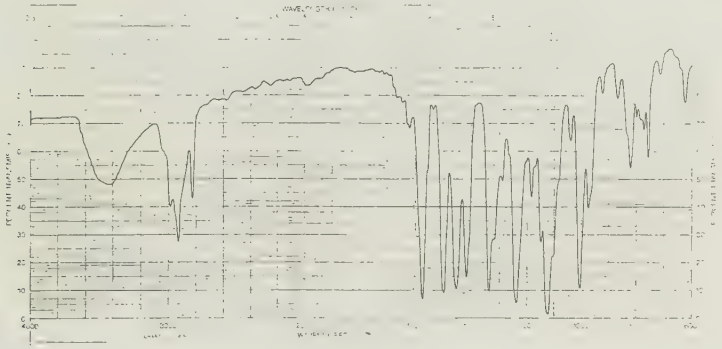
^{13}C-NMR: δ = 56.2 (C-10A), 60.8 (C-9A), 61.9 (C-1A), 104.1 (C-8), 122.6 (C-5), 124.5 (C-4), 125.7 (C-6), 130.2 (C-3), 131.1 (C-7), 133.3 (C-2),

138.5 (C-10), 153.5 (C-9), 155.7 (C-1).

MS: m/z = 492 (100%, $M^{+\cdot}$), 477 (18%), 246 (11%), 231 (3%), 181 (25%).

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 315 nm (ε = 3,75 * 10^4)

IR (KBr):



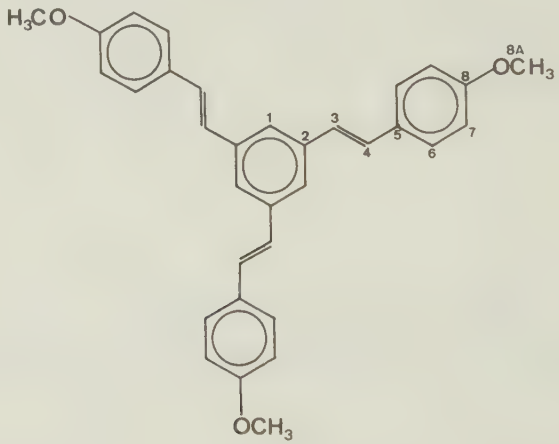
7.6.11 1,3,5-Tri-(p-methoxystyryl)benzol 20
1,3,5-Tris-[2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]benzol

1,5 g (0,0125 mol) Mesitylen und 9 g (0,08 mol) Kalium-tertiär-butylat werden in 150 ml absolutem DMF unter Stickstoff auf 85°C erhitzt. Dann tropft man eine Lösung von 11,2 g (0,06 mol) p-Methoxybenzalanilin in 50 ml absolutem DMF zu und hält die Temperatur eine weitere Stunde auf 85°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, kühlt man auf 10°C mit einer Eis/Wasser-Mischung und tropft langsam 150 ml Wasser und 150 ml 10%ige Salzsäure zu. Es fällt eine grünliche zähflüssige Masse aus, das teilweise beim Abfiltrieren im Filter bleibt. Es wird in

einem Erlenmeyer in 200 ml Methanol gerührt, wobei ein hellbraunes Pulver ausfällt. Der andere Teil des Öls wird aus dem Filtrat durch Extraktion mit Ether gewonnen, das nach dem Abrotieren des Lösungsmittels mit 50 ml Methanol überdeckt wird. Dabei fällt ein noch stärker verunreinigtes dunkelbraunes Pulver aus. Die beiden Produkte werden durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol/Petrolether 2 : 3) gereinigt.

Ausbeute 264 mg (4,6% d. Th.)

Fp. 161°C Lit.Fp. [40] 161° - 161,5°C

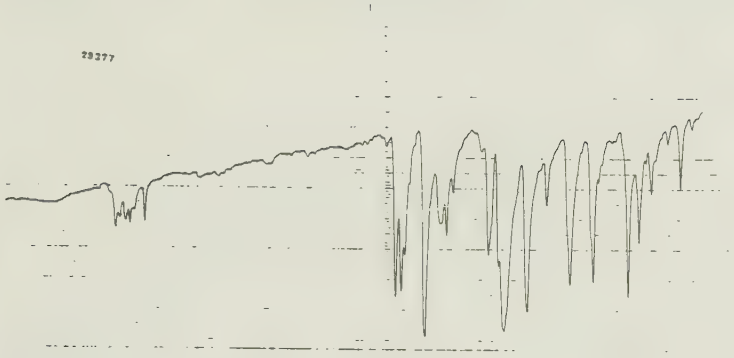


^{1}H-NMR: δ = 3.83 (s, 9H, 9A-H), 7.04/ 7.08 (AB-System, 6H, 3-H, 4-H), 6.90/ 7.48 (AA´BB´-System, 12H, 6-H, 7-H), 7.47 (s, 3H, 1-H).

^{13}C-NMR: δ = 55.3 (C-8A), 114.2 (C-7), 123.2 (C-1), 126.5 (C-3), 127.5 (C-6), 128.5 (C-4), 130.1 (C-5), 138.5 (C-2), 159.4 (C-8).

MS: m/z = 472 (100%, $M^{+\cdot}$), 353 (1%), 121 (24%, $C_8H_9O^+$).

IR (KBr):



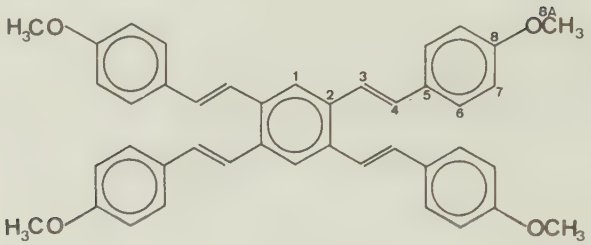
7.6.12 1,2,4,5-Tetra-(p-methoxystyryl)benzol 21
1,2,4,5-Tetrakis-[2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]benzol

1,4 g (0,01 mol) Durol und 9,2 g (0,082 mol) Kalium-tertiär-butylat werden in 180 ml absolutem DMF unter ständigem Rühren und Stickstoffzufuhr auf 90°C erhitzt. 13 g (0,06 mol) p-Methoxybenzalanilin werden in 50 ml absolutem DMF gelöst und zu der erhitzten Lösung zugetropft. Nach 2 h zeigte sich auf der Dünnschicht keine Veränderung mehr. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 120 ml Wasser und 120 ml 10%ige Salzsäure zugetropft und weiterhin wird gekühlt bis die Innentemperatur 10°C beträgt. Eine grün-gelbe zähe Masse fällt aus der Lösung aus. Sie wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und in 200 ml Methanol gerührt, wobei sich ein gelbliches Pulver als Bodensatz absetzt. Dieses wird aus

Ethanol/Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute 350 mg (6% d. Th.)

Fp. 222°C Lit.Fp. [40] 238°C

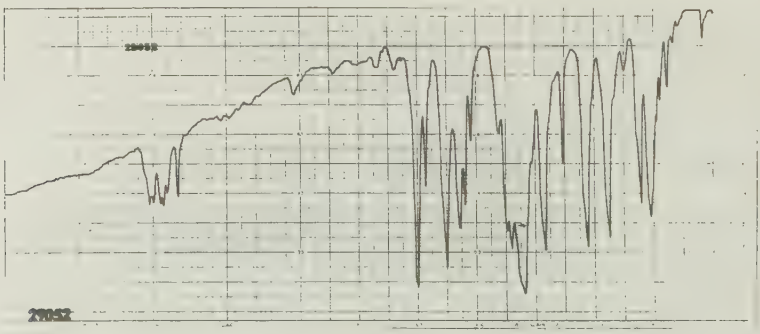


^{1}H-NMR: δ = 3.83 (s, 12H, 8A-H), 6.99/ 7.34 (AB-System, 8H, 3-H, 4-H), 6.90/ 7.48 (AA´BB´-System, 16H, 6-H,7-H), 7.72 (s, 2H, 1-H).

^{13}C-NMR: δ = 55.3 (C-8A), 114.2 (C-7), 124.4 (C-1,C-3), 127.9 (C-5,C-6), 130.5 (C-5), 135.3 (C-2), 159.4 (C-8).

MS: m/z = 606 (36%, $M^{+\cdot}$), 486 (17%), 485 (43%), 227 (60%), 135 (30%), 121 (100%, $C_8H_9O^+$).

IR (KBr):



7.7 Belichtungen der Styrylverbindungen in verdünnter Lösung in Gegenwart von Jod

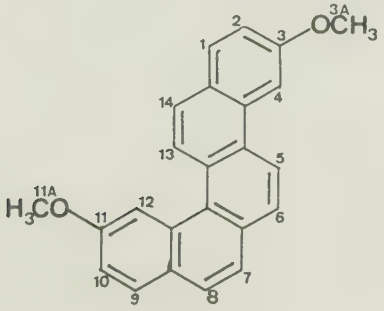
7.7.1 Photolyse von 1,3-Di-(o-methoxystyryl)benzol **12**

150 mg ($4{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol) **12** und 220 mg ($8{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol) Jod werden 9 h durch einen Vycor-Kantenfilter in 1,9 l Benzol belichtet. Nach 8 h zeigt sich auf der Dünnschicht ($CHCl_3$/n-Hexan; 3 : 1) keine Veränderung mehr, das Ausgangsprodukt ist vollständig verschwunden. Das Lösungsmittel wird abrotiert, der schwarze Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst und einer kurzen Al_2O_3-Säule unterworfen um das restliche Jod abzutrennen. Das dabei erhaltene dunkelbraune Pulver (130 mg) wird säulenchromatographisch (Kieselgel, 100 x 1 cm, $CHCl_3$/n-Hexan; 3 : 1) getrennt: nach einer Vorfraktion von 30 mg (Biphenyl, Oxidationsprodukt aus dem Lösungsmittel) isoliert man eine Fraktion (74 mg), die als 3,11-Dimethoxybenzo[c]chrysen **34** identifiziert wurde. Der Rest waren Verharzungsprodukte.

Ausbeute 74 mg (49% d. Th.)

Fp. 124°C

$C_{24}H_{18}O_2$ (338) Ber. C 85,20 H 5,33 O 9,47
Gef. C 85,16 H 5,27 O 9,57

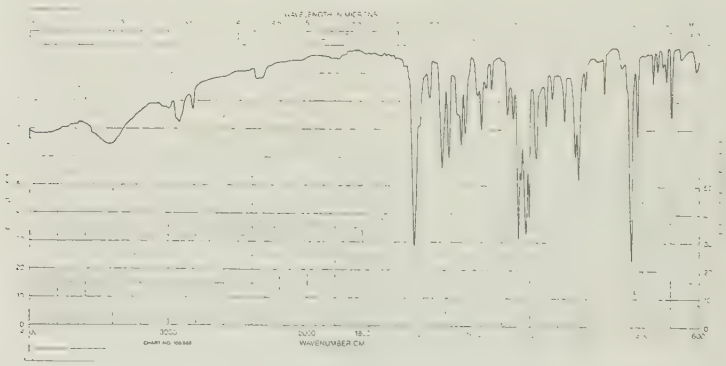


^{1}H-NMR: δ = 4.00/ 4.06 (s, 6H, 3A-H, 11A-H), 7.28/ 7.92/ 8.53 (ABC-System, 3H, 10-H, 9-H, 12-H), 7.31/ 7.90/ 8.14 (ABC-System, 3H, 2-H, 1-H, 4-H), 7.72/ 7.82 (AB-System, 2H, 7-H, 8-H), 7.87/ 8.96 (AB-System, 2H, 14-H, 13-H), 7.98/ 8.71 (AB-System, 2H, 5-H, 6-H).

^{13}C-NMR: δ = 55.5/ 55.6 (C-3A,11A); HC-arom.: 104.3, 110.1, 116.4, 117.2, 121.9, 123.6, 124.4, 125.8, 126.7, 127.2, 129.6, 129.9; C-quart.: 126.5, 127.5, 128.6, 129.2 (doppelt), 131.6 (doppelt), 132.0, 158.1. 158.7.

MS: m/z = 338 (100%, $M^{+\cdot}$), 323 (9%, $M-CH_3^{+}$), 307 (4%, $M-OCH_3^{+}$), 308 (11%), 295 (13%), 292 (12%), 280 (13%), 252 (15%), 169 (125, M^{2+}), 163 (16%).

IR (KBr):



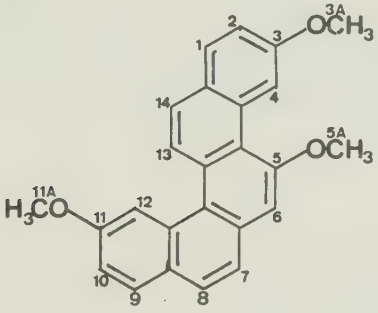
7.7.2 Photolyse von 3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol **13**

186 mg ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) **13** und 110 mg ($4{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol) Jod wurden in 1900 ml Benzol (wasserfrei über Al_2O_3) gelöst und unter kräftigen Rühren durch einen Vycor-Kantenfilter belichtet. Nach 4 h war auf der DC-Platte kein Ausgangsprodukt mehr erkennbar, deshalb wurde die Belichtung abgebrochen, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand über eine kurze Al_2O_3-Säule (40 x 2 cm, $CHCl_3$) grob fraktioniert. Vorneweg wurde das aus dem Lösungsmittel entstandene Biphenyl abgetrennt, dann wurde ein braunes Produkt (121 mg) isoliert, der Rest waren Oligo- und Polymere. Nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man hellbraune Nadeln von 3,5,11 - Trimethoxybenzo[c]chrysen **35**.

Ausbeute 42 mg (23% d. Th.)

Fp. 121°C

$C_{25}H_{20}O_3$ (368) Ber. C 81,52 H 5,43 O 13,04
Gef. C 81,38 H 5,37 O 13,35

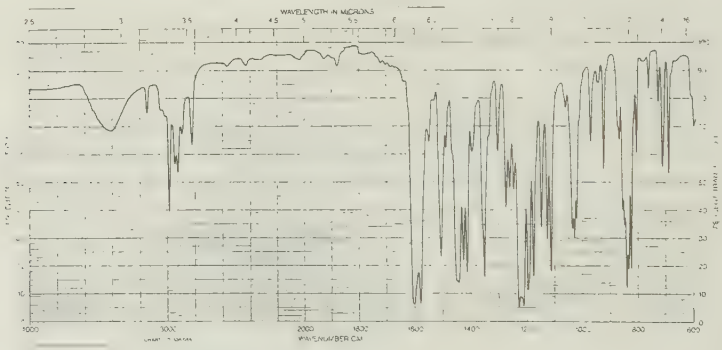


^{1}H-NMR: δ = 3.97/ 4.04/ 4.22 (s, 9H, 3A-H, 5A-H, 11A-H), 7.21/ 7.88/ 8.37 (ABC-System, 3H, 10-H, 9-H, 12-H), 7.30/ 7.88/ 8.22 (ABC-System, 3H, 2-H, 1-H, 4-H), 7.32 (s, 1H, 6-H), 7.63/ 7.79 (AB-System, 2H, 7-H, 8-H), 7.85/ 8.89 (AB-System, 2H, 14-H, 13-H).

^{13}C-NMR: δ = 55.4/ 55.6/ 55.8 (C-3A, 5A, 11A); HC-arom.: 105.7, 109.6, 110.6, 115.5, 116.5, 123.5, 123.9, 126.6, 127.7, 128.8, 129.9; C-quart.: 121.8, 122.3, 127.4, 127.6, 131.5, 131.6, 132.1 (doppelt), 157.1, 158.0, 158.1.

MS: m/z = 368 (100%, $M^{+\cdot}$), 325 (26%), 282 (13%), 239 (16%), 184 (11%).

IR (KBr):



7.7.3 Photolyse von 2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol 14

Eine Lösung von 240 mg ($6,5 \cdot 10^{-4}$ mol) 14 und 170 mg ($6,5 \cdot 10^{-4}$ mol) J_2 in 1900 ml Benzol wird 6h unter ständiger DC-Kontrolle belichtet. Als Filter wird Vycorglas verwendet. Nach Beendigung der Belichtung wird das Lösungsmittel einrotiert, man erhält ein braunes Produkt, das auf einer Säule (Al_2O_3, $CHCl_3$:n-Hexan 3:1, 60 x 2 cm) vom restlichen Jod und den Verharzungsprodukten befreit und grob aufgetrennt wird. Die interessante Fraktion (112 mg) kristallisiert man aus Ethanol/Ether um und erhält 61 mg des in Abschn. 7.7.1 beschriebenen 3,11-Dimethoxy-benzo [c]chrysen 34.
Ausbeute: 61 mg (26% d. Th.)
Fp. 124°C

7.7.4 Photolyse von 1,3-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)-benzol 17

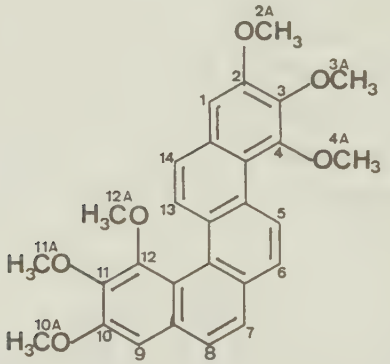
362 mg ($8 \cdot 10^{-4}$ mol) 17 und 100 mg ($4 \cdot 10^{-4}$ mol) Jod werden in 1900 ml Benzol ($4 \cdot 10^{-4}$ molare Lsg.) gelöst und durch einen Vycor-Kantenfilter belichtet. Nach 6h war auf der Dünnschicht deine Veränderung mehr zu erkennen, deshalb wurde die Belichtung abgebrochen, das Benzol abrotiert und der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und auf eine Säule (30 x 2 cm, Al_2O_3,$CHCl_3$) gegeben um das restliche Jod und Verharzungsprodukte abzutrennen. Nach einer Vorfraktion, die Biphenyl

enthielt, wurde die Hauptfraktion mit 206 mg erhalten. Diese wurde aus n-Hexan und Chloroform umkristallisiert und als 2,3,4,10,11,12-Hexamethoxybenzo[c]chrysen identifiziert.

Ausbeute: 155 mg (43% d. Th.)

Fp. 186° - 189°C

$C_{28}H_{26}O_6$ (458) Ber. C 73,36 H 5,68 O 20,96
Gef. C 73,54 H 5,72 O 20,74

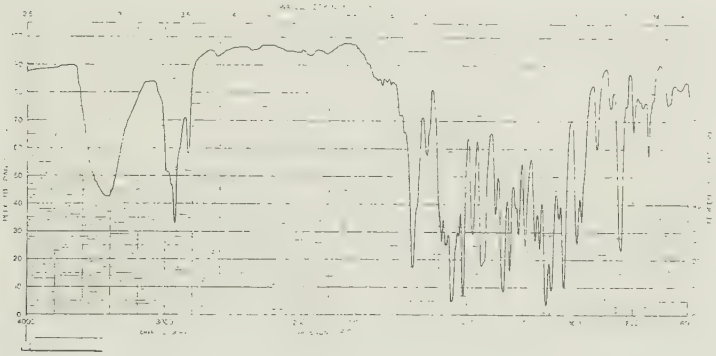


^{1}H-NMR: δ = 3.07 (s, 3H, 12A-H), 4.03 / 4.05 / 4.07 / 4.08 / 4.11 (5 x s, 15H, 2A-, 3A-, 4A-, 10A-, 11A-H), 7.14 / 7.17 (s. 2H, 1-H, 9-H), 7.60 / 8.12 (AB-System, 2H, 6-H, 5-H), 7.70 / 7.72 (AB-System, 2H, 7-H / 8-H), 7.90 / 9.57 (AB-System, 2H, 14-H, 13-H).

^{13}C-NMR: δ = 55.9 / 56.0 / 60.1 / 60.6 / 61.3 / 61.7 (C-2A,3A,4A,10A,11A,12A); HC-arom.: 104.3, 104.4, 123.1, 125.1, 125.6, 126.0, 126.4, 129.5; C-quart.: 118.4, 118.5, 125.9, 128.3, 128.9, 129.9, 130.0, 131.1, 142.2, 142.7, 151.1, 152.4, 152.7 (doppelt).

MS: m/z = 458 (100%, $M^{+\cdot}$), 443 (6%, $M-CH_3]^+$), 412 (11%), 229 (12%, M^{2+}).

IR (KBr):



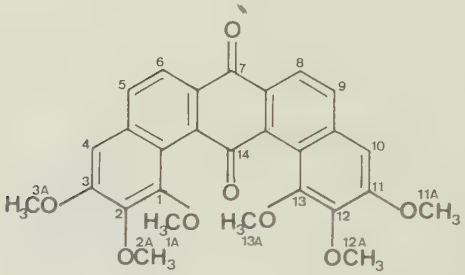
7.7.5 Photolyse von 3,5-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)-anisol 18

Ein Lösung von 492 mg (10^{-3} mol) 18 und 254 mg (10^{-3} mol) Jod in 1900 ml Benzol wurde 6h durch einen Vycor-Kantenfilter belichtet. Dann wurde die Lösung einrotiert, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und säulenchromatographische (30 x 2 cm, Al_2O_3,$CHCl_3$) von Jod-Rückständen und Polymeren befreit. Die Hauptfraktion mit 254 mg wurde zur Feinauftrennung nochmals gesäult (60 x 2 cm, Kieselgel, $CHCl_3$/n-Hexan, 4:1).

Fr. 1: 17 mg (3% d. Th.) 18

Fr. 2: 164 mg (34% d. Th.) 1,2,3,11,12,13-Hexamethoxy-dibenz[a,j]anthrachinon 37 Fp. 192°C

$C_{28}H_{24}O_8$ (488) Ber. C 68,85 H 4,92 O 26,23
Gef. C 69,03 H 4,98 O 25,99

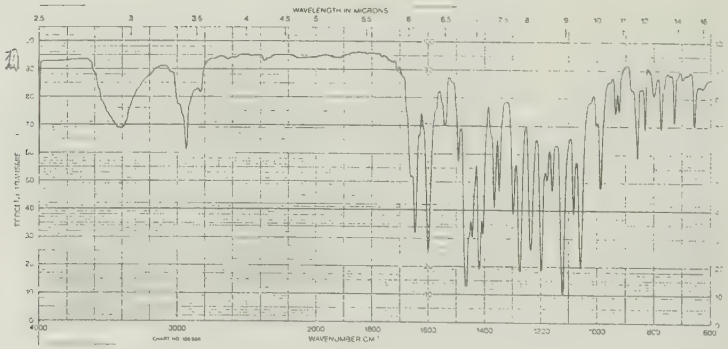


^{1}H-NMR: δ = 4.00 / 4.03 / 4.07 (1A-,2A-,3A-,11A-,12A-, 13A-H), 6.98 (s, 2H, 4-H / 10-H), 7.83 / 8.15 (AB-System, 4H, 5-H / 9-H, 6-H / 8-H).

^{13}C-NMR: δ = 56.1 / 60.9 / 61.2 (C-1A,2A,3A,11A,12A, 13A); HC-arom.: 103.1 /122.0 / 130.5; C-quart.: 120.3 / 131.2 / 134.9 / 138.7 / 143.5 / 151.1 / 155.6; 182.5 (C-7), 189.9 (C-14).

MS: m/z = 488 (100%, $M^{+\cdot}$), 473 (11%, $M-CH_3^{+}$), 458 (14%), 445 (5%), 142 (15%).

IR (KBr):



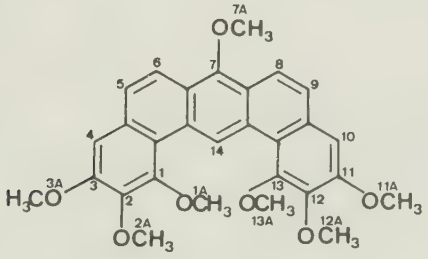
7.7.6 Belichtung von 2,6-Di-(3,4,5-trimethoxystyryl)-anisol 12

Belichtet man eine Lösung von 492 mg (10^{-3} mol) 12 und 254 mg (10^{-3} mol) Jod in 1900 ml Benzol mit einem Vycor-Filter über 6h, so erhält man nach derselben Aufarbeitung 274 mg eines Rohgemisches, das nach dem Umkristallisieren aus Ethanol 169 mg (34%) 1,2,3,7,11,12,13-Heptamethoxy-dibenz[a,j]anthrazen 38 liefert. Bei der HPLC-Trennung des Rückstandes der Umkristallisation findet man nur wenig 2,3,4 10,11,12-Hexamethoxybenzo[c]chrysen 36 (ca. 5mg = 1%).

Ausbeute: 169 mg (34% d. Th.) 38

Fp.: 179 - 184°C

$C_{29}H_{28}O_7$ (488) Ber. C 71,31 H 5,71 O 22,95
Gef. C 71,01 H 5,68 O 23,31



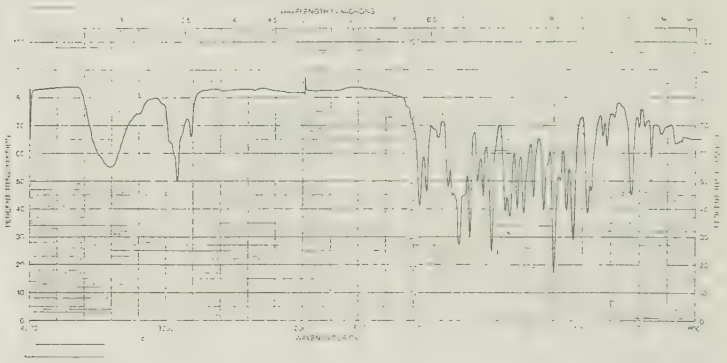
^{1}H-NMR: δ = 4.03 / 4.10 / 4.14 (3 x s, 18H, 1A,2A,3A, 11A,12A,13A-H), 4.12 (s, 3H, 7A-H), 7.14 (s, 2H, 4-H, 10-H), 7.63 / 8.16 (AB-System, 4H, 5-H 9-H, 6-H / 8-H), 11.68 (s, 1H, 14-H).

^{13}C-NMR: δ = 56.0 / 60.6 / 61.2 (C-1A,2A,3A,11A,12A, 13A), 63.1 (C-7A); HC-arom.: 105.9, 120.5, 121.5

(alle doppelt), 127.0 (C-14, kleine Intensität);
C-quart.: 119.5, 122.7, 129.2, 130.1, 143.2, 152.6, 153.2 (alle doppelt), 151.8 (C-7).

MS: m/z = 488 (13%, $M^{+\cdot}$), 473 (5%, $M-CH_3^{+}$), 458 (100%), 443 (9%), 412 (14%), 342 (6%), 229 (10%), 171 (6%).

IR (KBr):



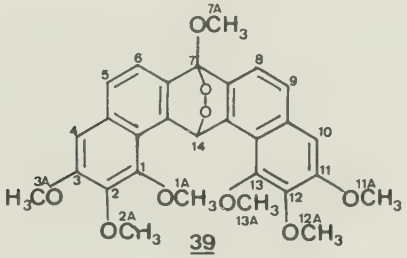
Eine Lösung von 615 mg ($1{,}25 \cdot 10^{-3}$ mol) 19 und 234 mg (10^{-3} mol) Jod in 1900 ml Benzol wurde durch einen Vycor-Filter 6,5h belichtet, einrotiert und gesäult (60 x 2 cm, Al_2O_3, $CHCl_3$). Die Hauptfraktion wurde aus Ethanol/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 328 mg (53% d. Th.) 1:1-Gemisch von 36 und 38

7.7.7 Umwandlung von 38 ins Endoperoxid 39

Eine Probe (30 mg, 0,06 mol) von 38 wurde zwei Wochen dem Tageslicht ausgesetzt. Bei einer weiteren ^{1}H-NMR-Messung wurde die Entstehung eines neuen Produktes in geringen Mengen entdeckt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Probe weitere zwei Monate am Tageslicht stehengelassen. Man erhielt das Endoperoxid 39 in der

Mischung mit 38 im Verhältnis 1 : 3 (ca. 25%, Integration des ^{1}H-NMR-Spektrums). Die Mischung wurde über HPLC (Kieselgel Si 60, 250 x 20,5 mm, mobile Phase: n-Hexan mit 20% Chloroform) getrennt, es wurden 4mg der Verbindung 39 erhalten.



39

Spektroskopische Charakterisierung:

^{1}H-NMR: δ = 3.94 / 3.99 / 4.07 (3 x s, 18H-, 1A-, 2A-, 3A-, 11A-, 12A-, 13A-H), 4.03 (s, 3H, 7A-H), 6.91 (s, 2H, 4-H, 10-H), 7.60 / 7.66 (AB-System, 4H, 5-H, 6-H, 8-H, 9-H), 9.07 (s, 1H, 14-H).

^{13}C-NMR: δ = 54.1 / 55.7 / 61.2 / 61.3 (C-1A,2A,3A,7A, 11A,12A,13A), 76.2 (C-14, C-ges.), 102.9 (C-7, C-quart.), 103.4 / 118.0 / 126.2 (C-4,5,6,8,9, 10), 119.6 / 130.9 / 135.6 / 136.7 / 142.6 / 149.3 / 152.6 (C-quart.).

MS: m/z = 520 (2%, $M^{+\cdot}$), 488 (10%, $M-O_2^{\neg+\cdot}$), 279 (22%), 167 (38%), 149 (100%).

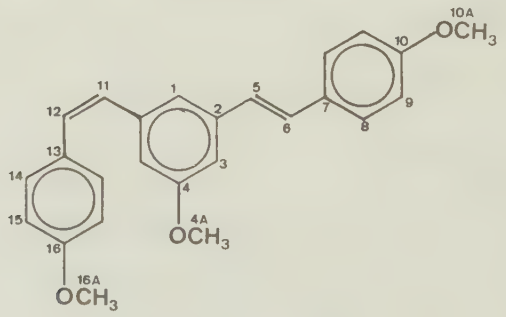
7.8 Belichtungen in konzentrierter Lösung

7.8.1 3,5-Di-(p-methoxystyryl)anisol 13

Eine Lösung von 372 mg (10^{-3} mol) **13** wurde in 180 ml Benzol gelöst, durch dreimaliges "freeze and pump" sauerstofffrei gemacht und 1h unter ständigem Rühren und unter Durchleiten eines Stickstoffstroms durch einen Pyrex-Kantenfilter belichtet. Nach der Belichtung war die Lösung intensiv gelb gefärbt. Beim Einrotieren erhielt man ein gelbes Pulver, das grob über eine Säule (40 x 2 cm, Al_2O_3, $CHCl_3$) fraktioniert von polymeren Anteilen getrennt wurde. Es wurden zwei Fraktionen untersucht.

Fr. 1: 100 mg (27% d.Th.) E,E- und E,Z-Gemisch von **13**

E,Z:



^{1}H-NMR: δ = 7.4 (AA', 2H, 8-H), 7.23 (AA',2H,14-H), 7.01 (s, 1H, 1-H), 6.93 / 6.84 (AB-System, ^{3}J=16Hz, 2H, 6-H, 5-H), 6.92 (s, 1H, 17-H), 6.88 (BB', 2H, 9-H), 6.78 (BB', 2H, 15-H), 6.71 (s, 1H, 3-H), 6.48 / 6.55 (AB-System, ^{3}J=12Hz, 2H, 11-H, 12-H), 3.81 / 3.77 / 3.70 (s, 3H, 4A-H, 10A-H, 16A-H).

Fr. 2 185 mg (50% d. Th.) Gemisch aus isomeren Dimerisationsprodukten 25a - c
MS(FD): m/z = 744

7.8.2 Belichtung von 2,6-Di-(p-methoxystyryl)anisol 14

670 mg ($1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol) 14 wurden in 180 ml Benzol gelöst; durch dreimaliges "freeze and pump" wurde die Lösung sauerstofffrei gemacht und 1h durch einen Pyrex-Filter belichtet. Die Lösung wurde einrotiert und auf einer Kieselgel-Säule (40 x 2 cm, Toluol/Petrolether, 4:1) in zwei Fraktionen getrennt.

Fr. 1 40 mg: Ausgangsprodukt 14
Fr. 2 626 mg: Dimerisationsprodukte
MS (FD): m/z = 744.

8. Literatur

1) H. G. O. Becker, Einführung in die Photochemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1983).

2) N. J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin Cummings Publishing Co., Menlo Park, California (1978).

3) W. J. Moore, D. O. Hummel, Physikalische Chemie, S.925, W. de Gruyter, Berlin (1976).

4) G. M. J. Schmidt, M. D. Cohen, J. Chem. Soc. 1964, 2000.

5) G. M. J. Schmidt, M. D. Cohen, J. Chem. Soc. 1964, 1996.

6a) G. M. J. Schmidt, Pure Appl. Chem. 27, 647 (1971).

b) M. D. Cohen in J. S. Anderson, M. W. Roberts and F. S. Stone: "Reactivity of Solids", Chapman and Hall, London (1972).

c) M. D. Cohen, B. S. Green, Chem. Brit. 9, 490 (1973).

7) M. Hasegawa, Y. Sazuki, T. Tamaki, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3020 (1970).

8) W. L. Dilling, Chem. Rev. 83, 1 (1983).

9) H. Meier, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Auflage Band 4, 5a, S.191, 194 und 511, Thieme Verlag, Stuttgart 1975 und dort zitierte Literatur.

10) G. Kaupp, in Methoden der organischen Chemie (Houben-weyl-Müller), 4. Auflage Band 4, 5a, S.327, Thieme Verlag, Stuttgart 1975 und dort zitierte

Literatur.

11) L. Pichat, P. Pesteil, J. Clement, J. Chim. Phys. 50, 26 (1953); L. Pichat, P. Pesteil, C. A. 53, 3904 (1959).

12a) V. P. Kotsubanov, L. Ya. Malkes, Yu. V. Naboikin, L. A. Ogurtsova, A. P. Podgornyi, F. S. Pokrovskaya, L. V. Shubina, Zh. Prik. Spectrosc. 10, 152 (1969).

b) F. F. Deutsh, M. Bass, IEEE J. Quantum, Electron. QE-5, 260 (1969).

13a) H. Furumato, H. Ceccon, J. Appl. Phys. 40, 4204 (1969).

b) J. T. Warden, L. Gaugh, Appl. Phys. Lett. 19, 345 (1971).

14) H. Telle, J. Kuhl, R. Schneider, U. Brinkmann, Opt. Commun. 24, 48 (1978).

15) H. Telle, U. Brinkmann, P. Raue, Opt. Commun 24, 248 (1978).

16) Saltiel et al., Org. Photochem. 3, 1 (1973) und J. Saltiel, J. L. Charlton, "Rearrangements in ground and excited states", (P. de Mayo ed.) Vol. 3, Academic Press, New York 1980, S.25-89.

17a) H. Stegemeyer, Chimia 19, 535 (1965).

b) H. Stegemeyer, Chimia 19, 536 (1965).

18) F. B. Mallory, C. W. Mallory, Org. Reactions Vol. 30, S. 1-456, John Wiley and Sons, Inc., New York (1984).

19) M. Scholz, F. Dietz, M. Mühlstädt, Z. Chem. 9, 329 (1967).

20) W. Jost, "Diffusions in Solids, Liquids, Gases", Academic Press, New York 1951, S. 25.

21) E. Müller, H. Meier, M. Sauerbier, Chem. Ber. 86, 26 (1970).

22) Th. E. M. van den Hark, P. J. Beurskens, W. H. Laarhoven, J. Cryst. Mol. Struct. 4, 227 (1974).

23a) W. Winter, U. Langjahr, H. Meier, J. Merkushev, J. Juriew, Chem. Ber. 117, 2452 (1984).

b) J. Juriew, T. Skorochodowa, J. Merkushev, W. Winter, H. Meier, Angew. Chem. 93, 285 (1981).

24a) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. Am. Chem. Soc. 84, 4361 (1962).

b) F. B. Mallory, J. T. Gordon, C. S. Wood, J. Am. Chem. Soc. 85, 828 (1963).

c) F. B. Mallory, J. T. Gordon, C. S. Wood, J. Am. Chem. Soc. 86, 3094 (1964).

25a) W. M. Moore, D. D. Morgan, F. R. Stermitz, J. Am. Chem. Soc. 85, 829 (1963).

b) R. G. F. Giles, M. V. Sargent, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1, 1974, 2447.

26) K. A. Muszkat, E. Fischer, J. Chem. Soc. B, 1967, 662.

27) J. Saltiel, J. Am. Chem. Soc. 90, 6394 (1968).

28) Th. Cuppen, W. H. Laarhoven, J. Am. Chem. Soc. 94, 5914 (1972).

29) A. Bromberg, K. A. Muszkat, E. Fischer, Isr. J. Chem. 10, 765 (1972).

30a) T. Knittel-Wismonsky, G. Fischer, E. Fischer, Tetrahedron Lett. 1972, 2853.

b) T. Knittel-Wismonsky, G. Fischer, E. Fischer, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1974, 1930.

c) T. Knittel-Wismonsky, E. Fischer, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1979, 449.

31) K. A. Muszkat, Fortschr. Chem. Forsch. 88, 89 (1980).

32) K. A. Muszkat, D. Gegiou, E. Fischer, Chem. Commun. 1965, 447.

33) P. Ruggli, A. Staub, Helv. Chim. Acta 17, 1529 (1934).

34) K. B. Becker, Synthesis 1983, 341.

35) R. F. Heck, J. P. Nolley, J. Org. Chem. 37, 2320 (1972).

36a) G. Wittig, Angew. Chem. 68, 505 (1956).

b) H. Pommer, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Auflage Band 5, 1b, S. 391, Thieme Verlag, Stuttgart 1975.

37a) T. Nakaya, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1547 (1966).

b) W. H. Laarhoven, Th. Cuppen, R. Nivard, Tetrahedron 26, 1069 (1970).

38a) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, Chem. Ber. 92, 2499 (1959).

b) W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. 83, 1733 (1961).

39) M. Schlosser, K. F. Christman, Angew. Chem. 78, 115 (1966).

40a) A. E. Siegrist, Helv. Chim. Acta 50, 906 (1967).

b) A. E. Siegrist, H. R. Meyer, Helv. Chim. Acta 52,

1282 (1969).

c) A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber, Helv. Chim. Acta 52, 2521 (1969).

d) A. E. Siegrist, H. R. Meyer, P. Gassmann, S. Moss, Helv. Chim. Acta 63, 1311 (1980).

41) J. Fletscher, A. E. Siegrist, Adv. Heterocycl. Chem. 23, 171 (1978).

42) H. D. Becker, J. Org. Chem. 29, 2891 (1964).

43) R. Zertani, Dissertation, Tübingen 1986.

44) M. Kasha, Disc. Faraday Soc. 9, 14 (1950).

45) R. N. Nurmuchatezow, Usp. Chimia 37, 351 (1969).

46) B. S. Hudson, B. E. Kohler, J. Chem. Phys. 59, 4984 (1973).

47) B. S. Hudson, B. E. Kohler, Chem. Phys. Lett. 14, 299 (1972).

48a) E. Haas, G. Fischer, E. Fischer, J. Phys. Chem. 82, 1638 (1978).

b) E. Fischer, J. Phys. Chem. 84, 403 (1980).

49) J. Kiefer, "Ultraviolette Strahlen", W. de Gruyter, Berlin, New York 1977.

50) H. P. Good et al., Ber. Bunsenges. 86, 126 (1982).

51) B. I. Green, R. M. Hochstrasser, R. B. Weismann, Chem. Phys. Lett. 62, 427 (1979).

52) D. Oelkrug, unveröffentlicht.

53a) H. Hopf, Naturwiss. 70, 349 (1983).

b) H. Hopf, Chemie in unserer Zeit 10, 144 (1976).

c) K. Noble, H. Hopf, L. Ernst, Chem. Ber. 117, 455 (1984).

54a) S. Misumi, T. Otsubo, Acc. Chem. Res. 11, 251

(1978).

b) H. Iwamura et al., Tetrahedron 34, 3427 (1978).

c) D. J. Cram et al., Tetrahedron 30, 1757 (1974).

55) H. A. Staab, V. Taglieber, Chem. Ber. 110, 3366 (1977).

56) C. J. Brown, A. C. Farthing, Nature (London) 164, 915 (1949).

57) D. J. Cram, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 73, 5691 (1951).

58) V. Boekelheide, Acc. Chem. Res. 13, 65 (1980).

59a) J. Kleinschroth, H. Hopf, Angew. Chem. 94, 485 (1982).

b) F. Vögtle, G. Hohner, Top. Curr. Chem. 74, 1 (1978)

60) H. Hopf, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 311 (1980).

61) M. D. Cohen, Angew. Chem. 87, 439 (1975).

62) F. Nakanishi, H. Nakanishi, M. Hasegawa, J. Polym. Sci. 13, 2499 (1975).

63) H. D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) Band 4, 5a, S. 41-89, Thieme Verlag, Stuttgart 1975.

64a) C. Montaudo, S. Caccamese, V. Librando, Org. Magn. Res. 6, 534 (1974).

b) G. Montaudo, S. Caccamese, J. Org. Chem. 38, 710 (1973).

65) H. Nakanishi, Y. Sasada, Bull. Chem. Soc. Japan 50, 3182 (1977).

66) R. Zertani, H. Meier, Chem. Ber. 119, 1704 (1986).

67a) D. W. Thompson, "Growth and Form", Cambridge

University Press, New York 1979, Vol. 2.

b) J. R. Dias, Carbon 22, 107 (1984).

68a) B. Donn, Astrophys. J. 152, L 129 (1968).

b) B. Basile, B. Middleditch, J. Oro, Org. Geochem. 5, 211, 216 (1983).

69) R. G. Harvey, Am. Sci. 70, 386 (1982).

70) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Academic Press, New York 1964, Vol. 1 und 2.

71) J. R. Dias, Acc. Chem. Res. 18, 241 (1985).

72a) E. Clar, M. Zander, J. Chem. Soc. 1958, 1861.

b) H. Blome, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Auflage, Band 5, 2b, S. 364, Thieme Verlag, Stuutgart 1975.

73) E. Heilbronner, H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim 1978.

74a) H. Jungmann, H. Güsten, D. Schulte-Frohlinde, Chem. Ber. 101, 2690 (1968).

b) K. A. Muszkat, H. Kessel, S. Sharafi- Ozeri, Isr. J. Chem. 16, 291 (1977).

75a) F. Dietz, M. Scholz, Tetrahedron 24, 6845 (1968).

b) F. Dietz, M. Scholz, M. Mühlstädt, Tetrahedron Lett. 1967, 665.

76) W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, R. J. F. Nivard, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 687 (1968).

77) W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, R. J. F. Nivard, Tetrahedron 26, 4805 (1970).

78a) H. H. Perkampus, T. H. Bluhm, Tetrahedron 28, 2099 (1972).

b) W. H. Laarhoven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 102,

185, (1983).

79) D. D. Morgan, S. W. Horgan, M. Orchin, Tetrahedron Lett. 1972, 1789.

80) W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, R. J. F. Nivard, Tetrahedron 26, 1069 (1970).

81) M. S. Newman, H. M. Chung, J. Org. Chem. 39, 1036, (1974).

82) K. L. Sewis, K. N. Fang, Tetrahedron Lett. 1968, 967.

83) Hesse, Meier, Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1984.

84) F. Gobert, S. Altenburger-Combrisson, Org. Magn. Res. 12, 202 (1979).

85a) C. S. Foote, Acc. Chem. Res. 1, 104 (1968).

b) C. S. Foote, J. Am. Chem. Soc. 86, 3880 (1964).

c) C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins, J. Am. Chem. Soc. 90, 975 (1968).

86a) E. J. Bowen, Advan. Photochem. 1, 23 (1963).

b) G. O. Schenk, Angew. Chem. 69, 579 (1957).

87) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, Tetrahedron 33, 2459 (1977).

88) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 12, 610 Springer Verlag, Berlin 1929.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

G. Betsch, E. Bayer, J. Gelinek, W. Grölz, B. Haas, G. Häfelinger, H. Hähl, M. Hanack, C. Hering, H. Kaul, W. Kaup, W. Knapp, W. Kunze, E. Lindner, O. Löhr, I.P. Lorenz, H. Meier, R. Nagel, W. Nakel, H. Naumer, G. Pausewang, P. Schmid, F. F. Seelig, E. Siebert, J. Stadler, G. Staudt, H. Stegmann, J. Strähle, O. Tamaschke, H. Volger, A. Wolf, K.-P. Zeller.

Lebenslauf

Klaus Noller,

geboren am 3.11.1956 in Stuttgart als Sohn von Wilhelm Noller und seiner Ehegrau Hedwig, geb. Vögeli.

Ausbildungsweg:

1964 - 66	Grundschule in Stuttgart
1966 - 67	Grundschule in Kirchheim/Teck
1967 - 76	Ludwig-Uhland-Gymnasium in Kirchheim/Teck
Mai 1976	Abitur
WS 1976/77	Immatrikulation an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen für den Studiengang Chemie/Mathematik für das Lehrfach an Gymnasien
Nov. 1981	mündliche Staatsexamensprüfung im Fach Mathematik
April 1982	mündliche Staatsexamensprüfung im Fach Chemie
Mai – Nov. 1982	Staatsexamensarbeit bei Prof. Dr. H. Meier am Institut für Organische Chemie Tübingen
seit Jan. 1983	Dissertation bei Prof. Dr. H. Meier über das Thema: »Photochemie von Benzolsystemen mit ungesättigten Seitenketten in 1,3-Stellung.
seit Nov. 1983	Assistent am Institut für Organische Chemie in Mainz